

УДК: 546.72
ББК: 24.72
X-24

На правах рукописи

ХАСАНОВ Одина Курбоналиевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
Fe(III) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ В
СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Душанбе -2023

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» им. член-корр. АН РТ, д.х.н., профессора Аминджанов А.А. научно-исследовательского Института Таджикского национального университета

Научные уководители: Аминджанов Азимджон Алимович, член-корр. АН РТ, доктор химических наук, профессор
Бекназарова Назира Соибназаровна, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Таджикского национального университета

Официальные оппоненты: **Раджабов Умарали**, доктор химических наук, профессор кафедры фармацевтической и токсикологической химии Таджикского государственного медицинского университета им. Абуали ибн Сино

Низомов Исохон Мусоевич, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Таджикского государственного педагогического университета им. С.Айни

Ведущая организация: Таджикский технический университет им. акад. М.С.Осими, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится 23 ноября 2023 в 10:00 часов на заседании Диссертационного совета 6D. КОА - 010 при Таджикском национальном университете по адресу 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, Таджикский национальный университет, главный корпус, зал диссертационного совета, 2 этаж. E-mail: ikromovich80@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться на сайте www.tnu.tj и в центральной библиотеке Таджикского национального университета по адресу: 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 года

Ученый секретарь

диссертационного совета,

д.х.н., профессор



Раджабзода С.И.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследований по теме диссертации. Одним из приоритетных направлений в координационной химии является поиск новых типов лигандных систем для исследования процесса комплексообразования. Особый интерес представляет изучение закономерностей комплексообразования с участием гетероциклических соединений, имеющих различное количество координационно-активных атомов азота, кислорода, серы и т.п. Широкие возможности таких полидентатных молекул лигандов можно использовать для получения координационных соединений переходных металлов в водных и неводных растворителях в широком интервале температур и ионной силе.

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (ФДПТ) является производным пиразолона и одним из тех органических лигандов, которые занимает особое место. Эти соединения известны как аналитические реагенты, основные области их применения: фотометрия, титриметрия, осаждение, соосаждение и экстракция. Указанные соединения являются слабыми основаниями и в своем составе имеют несколько тионных групп. По сравнению с другими серосодержащими реагентами, например, дитизон, дитиокарбаминаты, дитиопирилметан, соединение такого типа при хранении в твердом виде и в кислой среде при отсутствии окислителей устойчивы. В данной среде ионы металлов образуют устойчивые комплексы, поэтому их используют в качестве органических реагентов.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал об использовании систем на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы, изучены процессы комплексообразования с такими металлами как Fe(II), Re(V), Cu(II), Hg(II) и Ag(I) в кислых средах. Вместе с тем, сведения об использовании данных систем для других переходных металлов, например, для железа(III)-отсутствуют. В связи с этим, в данной работе впервые изучено влияние смешанного растворителя на процесс комплексообразования Fe(III) с ФДПТ в широком интервале температур $273 \div 318$ К потенциометрическим методом.

На основании вышеизложенного исследования процессов комплексообразования Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанных растворителях в среде 6 моль/л HCl и широком диапазоне температуры являются актуальными, так как они позволят получить дополнительные сведения о составе образующихся комплексных частиц, областях их существования, устойчивости и термодинамических функциях.

Степень изученности научной проблемы, теоретическая и методологическая основы исследований.

Изучению процессов комплексообразования Fe(III) с широким рядом органических соединений посвящены работы как отечественных, так и зарубежных стран. В работах Юсупова З.Н., Рахимовой М., Сафармамадзода С.М. представлены результаты по комплексообразованию

Fe(III), Fe(II) с рядом азот-, серо и кислородсодержащим органическим лигандам водных растворах неорганических кислот. Установлены состав, устойчивость и закономерности протекания комплексообразования железа в зависимости от природы органического лиганда, состава раствора и температуры в смешанном растворителе. В работах учёных зарубежных стран, в том числе Граждана К.В., Амирова Р.Р., Пыэру Д.Ф., Попова Т.И., Лядова А.С., Мирасова В.Ш., Ревенко М.Д., Вершинина М.А., Хабарова Ю.Г., Беликова В.Г., Проскурина М.А., Мамедова А.Т., Зиятдинова А.Б., Баева А.К., Пыхтева О.Ю., Гамова Г.А., Шарнина В.А. изложены результаты исследования комплексообразования как в водном, так и водно-органическом растворителях. Выявлены закономерности изменения устойчивости и термодинамики процесса образования комплексов в зависимости от природы и содержания неводного растворителя.

Вместе с тем, в литературе не найдены сведения относительно комплексообразования Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах смешанных растворителей.

Общая характеристика работы

Цель настоящей работы состояла в исследовании процессов комплексообразования в системах железо(III) – ФДПТ – смешанный растворитель при 273 – 318 К, выявлении основных закономерностей их протекания и изучение фармакологических свойств координационного соединения железа(III).

Объекты исследования: системы железо(III)– ФДПТ– HCl:ацетон (1:1) – H₂O; железо(III) – ФДПТ – HCl:ацетон (1:3)– H₂O; железо(III) – ФДПТ – HCl : ацетон (1:4) – H₂O; железо(III) – ФДПТ – HCl : ацетон (2:1) – H₂O; железо(III) – ФДПТ – HCl : ацетон (5:1) – H₂O.

Предмет исследования: комплексообразование железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

Задачи исследования: для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- создание окислительно-восстановительного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленной формы в смешанном растворителе;
- потенциометрическим методом исследовать процессы образования координационных соединений в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – смешанный растворитель (HCl : ацетон =1:X) X=1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1 при 273÷ 318 К;
- определить константы устойчивости комплексных частиц ионов Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанных растворителях (HCl : ацетон) составов: 1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1;
- изучить влияние указанных выше составов смешанного растворителя на энтальпию реакции образования координационных соединений железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;

- определить термодинамические параметры образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) и установить закономерности влияния на них природы металла и количества координированных молекул органического лиганда;
- определить состав образующихся комплексов и области их существования, доминирования, составить их диаграммы распределения по шкале $-\lg[L]$;
- провести лабораторные испытания комплекса железа(III) на подопытных животных и выявить их фармакологические свойства.

Методы исследования. В процессе исследования комплексообразования железа(III) с ФДПТ применены методы препаративной координационной химии, потенциометрия, метод Бьеррума, Кларка и Глю, Кёрбера, Миллера-Тейтнера и статистическая обработка экспериментальных данных для выявления достоверности полученных результатов с помощью компьютерных программ.

Отрасль исследования. Координационная химия: изучение процессов комплексообразования железа(III) с ФДПТ в смешанном растворителе (НСl:ацетон) при разных их соотношениях. Определение всех модельных параметров образующихся координационных соединениях в исследуемых системах.

Этапы исследования

На первом этапе (2015-2016 г.г.) проведен поиск и анализ литературы по теме диссертации, определена актуальность работы, сформулированы цель и задачи.

На втором этапе (2017-2018 г.г.) потенциометрическим методом исследованы процессы окисления ФДПТ и комплексообразования железа(III) с ФДПТ в широком интервале соотношений растворителей (НСl:ацетон) и разных температурах.

На третьем этапе (2019-2020 г.г.) проведены анализ и обобщение результатов экспериментальных работ.

Четвёртый этап (2021-2022г.г.) подведены итоги, сделаны выводы по проведенному исследованию, проведена работа по оформлению диссертации.

Основная информационно-экспериментальная база. Работа выполнена в научно-исследовательском институте Таджикского национального университета в лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» имени член – корреспондента АН РТ, д.х.н., профессора Аминджанова А.А. по направлению «Координационная химия»; лаборатория вирусологии, института ветеринарной медицины Таджикской академии сельскохозяйственных наук в соответствии с научной темой: «Исследование фармакологических свойств координационных соединений некоторых переходных биометаллов с биологически активными лигандами» (№ гос. регистрации 0119ТJ01007).

Достоверность результатов:

- определение надежности работы аппаратуры, работоспособность которой проверялось с помощью соответствующих стандартных методик;

- проведено комплексное использование современных методов и методик исследования;
- сочетание теоретического анализа материала и анализа полученных экспериментальных результатов, а также публикациями основных результатов в научных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий;
- использование статистической обработки полученных результатов на основе информационных технологий с применением компьютерных программ, подтверждение их достоверности.

Научная новизна исследования. Впервые экспериментально проведено комплексное изучение процессов комплексообразования железа(III) с окислительно-восстановительной системой на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы в смешанном растворителе и широком диапазоне температур. Величины ΔH и ΔG реакции образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) были найдены с применением регрессионного метода, методом Кларка и Глю, а также выявлены соответствующие закономерности в изменении термодинамических функций образования комплексов. Анализ диаграмм распределения даёт возможность выявить максимальный выход и области доминирования всех комплексных частиц в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон = 1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) в интервале температур 273 ÷ 318 К. Установлено, что независимо от соотношения реагентов полученные константы устойчивости образующихся координационных соединений иона Fe³⁺ с изученным органическим лигандом с увеличением температуры и замещения ФДПТ ионом Fe³⁺ уменьшаются. Константы устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений Fe(III) и энтальпии реакции образования в широком диапазоне смешанного растворителя в указанных выше условиях получены впервые.

Впервые в лабораторных условиях выявлены острая токсичность, антимикробной активности и эффективности комплекса железа(III) с ФДПТ на подопытных животных. Установлено, что дозы 200 и 300 мг в 1 мл стерильной воды являются смертельными для белых мышей, дозы ниже 0,05 г/кг оказались совершенно безвредны. Показано, что применение испытуемого вещества к больным животным при сальмонеллёзе обеспечивает своевременное выздоровление и 100 % лечение.

Теоретическая ценность. Выявлены закономерности влияния соотношения растворителя и температуры на устойчивость, и термодинамические характеристики комплексообразования Fe(III), которые вносят определенный вклад в химию координационных соединений. Рассчитанные термодинамические показатели могут быть использованы как готовые справочные данные.

Полученные в работе результаты исследования имеют фундаментальный характер и могут быть использованы в практических

целях для оценки влияния растворителя на устойчивость координационных соединений.

Практическая ценность заключается в возможности применения основных положений, содержащихся в работе и призванных способствовать совершенствованию проработанности по направлениям указанной темы.

Отдельные положения диссертации могут быть использованы в учебном процессе и научных целях при подготовке студентов и аспирантов по специальностям «неорганическая химия» и «физическая химия». Полученное координационное соединение железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом может быть использовано в качестве противомикробного препарата.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования процесса комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и его окисленной формой;
- экспериментальные данные по определению констант устойчивости, термодинамических функций процессов образования комплексов железа(III) с изученным органическим лигандом, диаграммы распределения, области существования, максимальный выход комплексов в растворе в интервале температур 273 ÷ 318 К в смешанном растворителе;
- влияние природы металла, органического лиганда, растворителя и концентрации HCl на устойчивость и термодинамические функции 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III).
- экспериментальные результаты по изучению антимикробной активности и эффективности комплекса железа(III) с ФДПТ на подопытных животных.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы по тематике диссертационной работы, планировании и проведении экспериментальных работ по потенциометрическому титрованию. Автор принимал непосредственное участие в формулировании выводов, интерпретации полученных результатов эксперимента, совместно с научным руководителем обобщены результаты работ и подготовлены научные статьи к печати.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены к обсуждению на: Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2018); II Международной научно-практической конференции «Современные проблемы химии, применение и их перспективы» (Душанбе, 2021); научная конференция «Актуальные проблемы современной науки», (Душанбе, 2015); Республиканской конференции с международным участием «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А.А. (Душанбе, 2021); Республиканской конференции «Роль современных методов анализа в развитие науки и производства», посвященной 20-летию развитию естественнонаучных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040) (Душанбе, 2022); ежегодной

республиканской научно- теоретической конференции преподавателей и сотрудников Таджикского национального университета (Душанбе, 2016 - 2023).

Опубликование результатов диссертационной работы. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 5 статьях, в журналах рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 17 тезисах докладов научных конференций различного уровня, получен 1 малый патент РТ и акт внедрения.

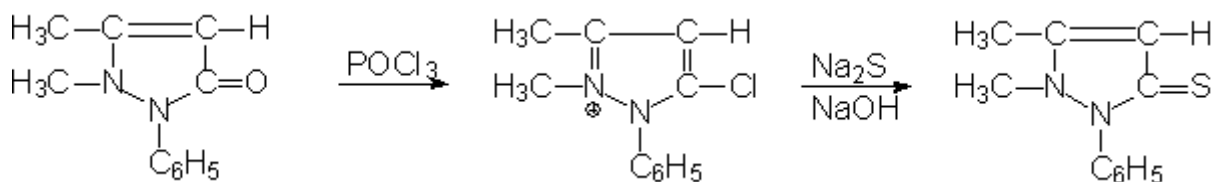
Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводы, библиографического списка (139 наименований). Работа изложена на 144 страницах и включает 29 таблиц и 25 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** изложены (актуальность и необходимость проведения исследований по теме диссертации, степень изученности научной проблемы, теоретические и методологические основы исследований), общая характеристика работы (цель работы, объект исследования, предмет исследования, задачи исследования, методы исследования, отрасль исследования), этапы исследования, основная информационная и экспериментальная база, достоверность результатов, научная новизна исследования, теоретическая ценность и практическая ценность, основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы, опубликование результатов диссертационной работы, структура и объём диссертации.

Первая глава посвящена обзору литературы по синтезу, строение и свойства координационных соединений железа(III) с органическими лигандами в водных и неводных растворах, разнолигандные координационные соединения железа(II), комплексообразование ряда переходных металлов с производными пиразолов в растворах. Анализированы отечественные и зарубежные литературы по координационным соединениям железа(II) и (III). Обзор литературы показывает, что на сегодняшний день известно большое количество органических соединений, на основе которых синтезированы координационные соединения железа(II) и железа(III), а также анализирован ряд работ по комплексообразованию в растворах с переходными металлами.

Вторая глава полностью посвящена экспериментальной части. В основном приводятся методики синтеза 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона (тиопирин) (ФДПТ) и методика постановки эксперимента. Органический лиганд получен из антипирина при действии хлорокиси фосфора, сульфида натрия и гидроксида натрия по следующей схеме:



Выход продукта составляет 78,5% от теоретически возможного. $T_{\text{пл.}} = 166,0-166,5$ °С. Брутто формула $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$. Молярная масса 204,296 г/моль.

Для исследования процессов комплексообразования ионов железа(III) с ФДПТ в растворе был применен потенциометрический метод. Титрование проводили с помощью компаратора напряжения Р-3000М1. В работе были использованы платиновый (индикаторный) и хлорсеребряные (сравнений) электроды.

Измерения осуществляли в гальванической цепи вида:



В данной главе также приведены определение констант устойчивости координационных соединений, расчетные формулы для определения равновесной концентрации ФДПТ, функция образования образующихся комплексов, ступенчатых констант устойчивости и термодинамические функции образования комплексов.

В третьей главе изучали процесс окисления ФДПТ в системе $[\text{RS-S-R}] / [\text{R-S}]$, – ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон = 1:3) – 273÷318 К, где $[\text{R-S}]$ – ФДПТ. В качестве окислителя был использован раствор 0,05 N и 0,1 NI_2 . Для определения количества электронов, которые участвовали в процессе окисления, построен график зависимость $\Delta E / \Delta V = f(V)$ (рис.1.), а затем, был определен объем израсходованного окислителя в точке эквивалентности.

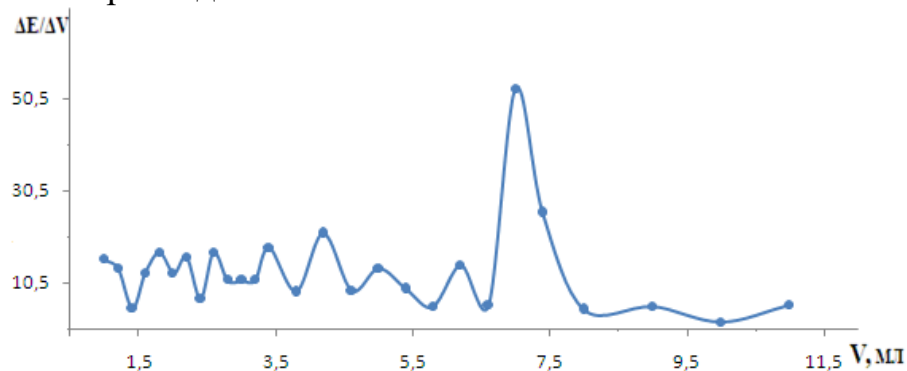
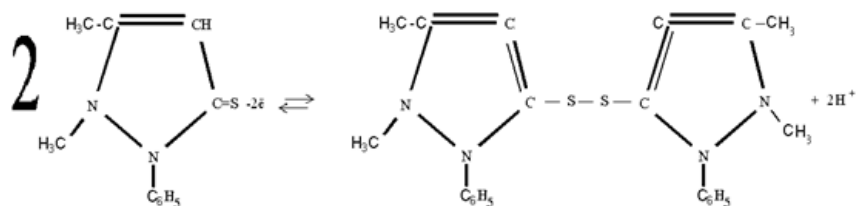


Рисунок 1. Графическая зависимость отношения $\Delta E / \Delta V$ от прилитого объема титранта

Определяя объем израсходованного окислителя в точке эквивалентности вычисляли количества электронов отдаваемых в процессе окисления тиопирина. Данные эксперимента показывают, что молекула ФДПТ независимо от концентрации окислителя и его навески окисляется с отдачей одного электрона. С повышением температуры величина реального потенциала окислительно-восстановительной системы, содержащей, ФДПТ и его окисленную форму возрастает, что указывает на эндотермичность процесса окисления. На основании полученных экспериментальных данных можно предложить схему процесса окисления ФДПТ:



Величина реального потенциала в системе Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:3) при 298 К равна 194,62 мВ.

Проведенные исследования, по изучению процесса окисления ФДПТ до соответствующего дисульфида, позволило исследовать процессы комплексообразования железа(III) с этим органическим лигандом при различных значениях температуры в смешанном растворителе.

Исследования проводились в системе Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 273 ÷ 318 К. Выявлены закономерности влияния температуры, растворителя и соотношения реагирующих веществ на термодинамические характеристики комплексообразования.

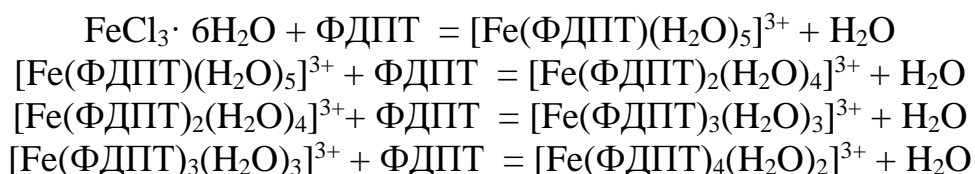
При титровании системы Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:1) – 273 ÷ 318 К потенциал данной системы возрастает, а также происходит изменение цвета раствора. Это является доказательством того, что в указанной системе происходит закономерное увеличение потенциала индикаторного электрода и идет процесс комплексообразования между ионом железа(III) и восстановленной формой ФДПТ. Исходные концентрации железа(III) и ФДПТ равны 0,1 и 0,01 моль/л соответственно. Полученные экспериментальные данные потенциометрического титрования системы при температуре 298 К представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты потенциометрического титрования системы Fe(III) – ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон =1:1) при температуре 298 К

№, п/п	ΔE, мВ	C _{ФДПТ} · 10 ⁻³ , моль/л	C _{Fe³⁺} , моль/л	\bar{n}	-Lg[ФДПТ]
1	98,20	8,73	1,94 · 10 ⁻³	4,38	3,67
2	107,30	8,66	2,70 · 10 ⁻³	3,16	3,82
3	110,80	8,56	3,81 · 10 ⁻³	2,21	3,87
4	117,80	8,50	4,54 · 10 ⁻³	1,85	4,01
5	121,00	8,40	5,61 · 10 ⁻³	1,48	4,06
6	131,60	8,19	8,01 · 10 ⁻³	1,01	4,23
7	139,50	7,95	1,06 · 10 ⁻²	0,75	4,39
8	140,90	7,82	1,22 · 10 ⁻²	0,64	4,42
9	152,60	7,58	1,48 · 10 ⁻²	0,51	4,62

10	157,70	7,43	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,45	4,71
11	166,60	7,19	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,37	4,88
12	173,80	6,97	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,32	5,00

Экспериментальные данные таблиц показывает, что при температуре 298 К величина функции образования (\bar{n}) в данном случае изменяется от 0,32 до 4,38. Эти изменения свидетельствуют о том, что во время проведения эксперимента в растворе происходит образование комплексных частиц ступенчато между ионом железа(III) и ФДПТ, то есть в изученной системе образуются четыре формы комплексов с различным числом координированных молекул органического лиганда в соответствии с реакциями:



Для установления количества и устойчивости комплексных частиц, образующихся в растворе, данные потенциометрического титрования были обработаны методом Бьеррума. В каждой точке титрования определяли функцию образования (\bar{n}) и равновесную концентрацию органического лиганда. Для определения ступенчатых констант устойчивости комплексов использовали графический метод предложенный Бьеррумом.

На рисунке 2 для образующихся комплексов железа(III) приведены кривые образования, которые были построены после многократного уточнений равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в каждой точке титрования.

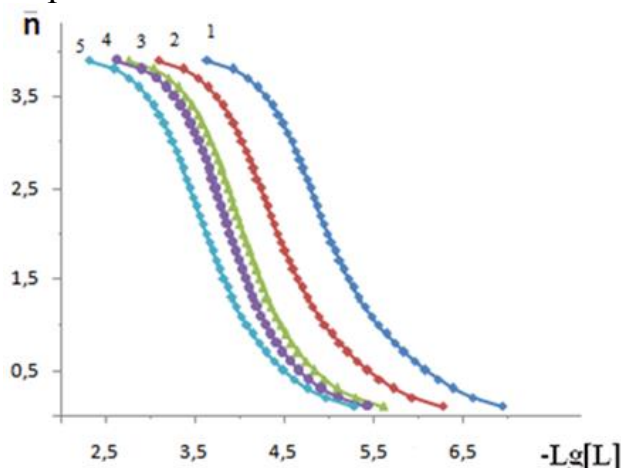


Рисунок 2. Кривые образования ФДПТ комплексов железа(III) в смешанном растворителе при T, К: 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318К (5) построенные после уточнения по уравнению 3

Из рисунка 4, после уточнения равновесной концентрации ФДПТ определены ступенчатые константы устойчивости. В качестве примера в

таблице 1 и 2 приведены оцененные и уточненные константы устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) в среде 6 моль/л HCl в смешанном растворителе при 273÷318 К.

Таблица 2. Оцененные значения ступенчатых констант устойчивости системы Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:1) – 273÷318 К

Ступенчатая константа устойчивости	Температура T, К				
	273	288	298	308	318
lg K ₁	5,98	5,30	4,63	4,45	4,31
lg K ₂	4,98	4,45	4,06	3,89	3,65
lg K ₃	4,78	4,21	3,87	3,76	3,44
lg K ₄	4,66	4,11	3,78	3,65	3,34

Таблица 3. Значения ступенчатых констант устойчивости системы Fe(III) – ФДПТ – (6 моль/л HCl + ацетон =1:1) при 273÷ 318 К после уточнения равновесной концентрации ФДПТ

Ступенчатая константа устойчивости	Температура T, К				
	273	288	298	308	318
lg K ₁	6,03±0,02	5,57±0,14	4,98±0,14	4,84±0,16	4,55±0,06
lg K ₂	5,27±0,08	4,74±0,09	4,30±0,08	4,15±0,08	3,90±0,08
lg K ₃	4,74±0,06	4,20±0,04	3,82±0,05	3,68±0,05	3,41±0,05
lg K ₄	4,05±0,12	3,54±0,19	3,36±0,05	3,10±0,15	2,91±0,06

Из указанных таблиц видно, что при увеличении температуры величины lgK_i уменьшаются, что указывает на отрицательное влияние температуры, на равновесие процессов комплексообразования между Fe(III) и ФДПТ в смешанном растворе. При повышении температуры от 273 до 318 К устойчивость монозамещенного комплекса уменьшается в 1,33 раза, а устойчивость четырехзамещенных комплексов – 1,39 раза. Устойчивость образующихся в растворе последовательных констант также изменяется в сторону снижения, что соответствует теории ступенчатого комплексообразования в растворах.

Как известно, термодинамической характеристикой процессов комплексообразования служат константы устойчивости комплексов. Так как, самостоятельно величина константы устойчивости комплексных соединений не представляет собой энергетические характеристики реакций комплексообразования, изменение энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса являются основными показателями стабильности комплексных соединений. Известно, что изменение ΔG в процессе образования комплексов может быть рассчитано из данных по константам устойчивости по известному уравнению:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (6).$$

При этом, изменение ΔH можно получить как с помощью калориметрических измерений, так и из температурной зависимости константы устойчивости комплексов. С использованием как оцененных, так и уточненных величин констант устойчивости определены значения термодинамических функций процессов образования комплексов железа(III) в среде 6 моль/л HCl с ФДПТ.

С помощью уравнения Кларка и Глю, а также с применением метода регрессии были найдены величины ΔH и ΔG реакций образования ФДПТ-ных комплексов железа(III). На рис.3 приведены зависимости $\lg K_i$ от $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ для системы Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl (HCl + ацетон =1:1).

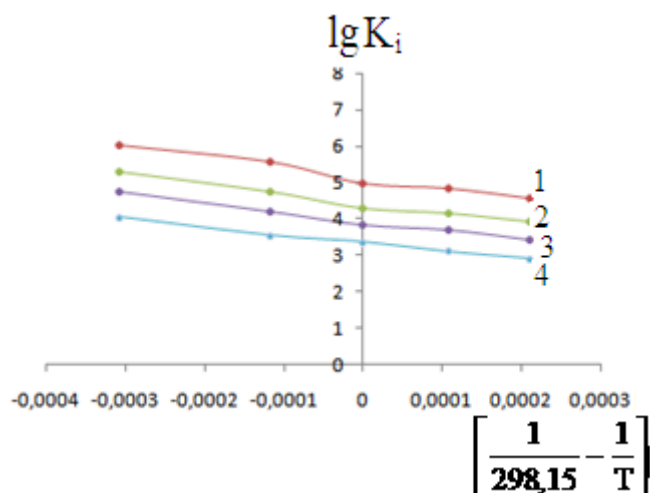


Рисунок 3. Зависимость $\lg K_i$ от $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ для комплексов железа(III) с ФДПТ в смешанном растворителе для 1- $\lg K_1$; 2 - $\lg K_2$; 3 - $\lg K_3$; и 4 - $\lg K_4$

Зависимость $\lg K_i$ от $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ при образовании всех комплексных частиц в целом имеет линейный характер. Термодинамические функции образования комплексов железа(III) в смешанном растворителе приведены в таблице 4.

Таблица 4. Термодинамические функции образования комплексов железа(III) с ФДПТ в смешанном растворителе при соотношении 1:1

Уравнение реакции	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(К·моль)
$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	$56,07 \pm 5,25$	$29,28 \pm 11,53$	$89,92 \pm 1,02$
$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	$51,01 \pm 3,34$	$25,19 \pm 10,83$	$86,64 \pm 2,13$
$FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}$	$48,76 \pm 2,93$	$22,34 \pm 9,41$	$88,66 \pm 5,21$
$FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}$	$41,65 \pm 1,97$	$19,09 \pm 8,09$	$75,63 \pm 3,83$

Данные, представленные, в таблице 4 показывают, что величины ΔH , ΔG и ΔS на всех стадиях комплексообразования имеют отрицательные значения. В экзотермической реакции, которые протекают с выделением теплоты, исходные вещества обладают большей энтальпией, чем продукты реакции.

Самопроизвольное протекание реакции комплексообразования вносит положительный вклад на отрицательное значение ΔH . Для комплексасостава $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ по сравнению с другими комплексами наблюдается максимальное тепловыделение. С возрастанием количества координируемых молекул ФДПТ во внутренней координационной сфере энтальпия и свободная энергия Гиббса становятся более положительными. Величина ΔS тоже имеет отрицательное значение для всех комплексных форм. В большинстве случаев образование комплексных частиц, по литературным данным, при образовании комплексных частиц в растворе, сопровождается отрицательной величиной ΔS . Это, скорее всего, связано с уменьшением числа продуктов, то есть с уменьшением степени свободы каждой стадии комплексообразования. Анализ рассчитанных термодинамических функций также показывает, что величина изобарно-изотермического потенциала (ΔG) независимо от того, каким методом она рассчитана, наблюдается определенная закономерность ее изменения в зависимости от числа присоединенных молекул ФДПТ во внутренней сфере комплекса. Следует также отметить, что наибольшее отрицательное значение ΔG на других стадиях комплексообразования, свидетельствует о влиянии стерических факторов на образование комплексов.

На процессы образования координационных соединений металлов может оказывать существенное влияние соотношение между реагирующими веществами. Большинство химических реакций протекают в растворе, в этой связи исследование влияния растворителя на химические равновесие имеет особый интерес.

Нами проведены исследования процессов комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и его окисленной формы в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl при соотношении HCl:ацетон = 1:3, 1:4, 2:1, 5:1 и широком диапазоне значений температуры. Это позволило получить дополнительные сведения о составе образующихся комплексных частиц, их устойчивости, области их существования и значениях термодинамических функций.

Условия проведения экспериментов и расчетные формулы одинаковые, отличие лишь в изменении соотношения реагирующих реагентов. По результатам потенциометрического титрования в зависимости от температуры и соотношения реагирующих веществ рассчитанная величина \bar{n} при 298 К изменяется от 0,20 до 4,22 а при 318 К от 0,24 до 4,14. Этот экспериментальный факт еще раз свидетельствует в пользу ступенчатого комплексообразования в растворе. Необходимо отметить, что добавление ацетона в раствор влияет на количество комплексных форм. Ступенчатые константы устойчивости отдельных комплексных частиц оценивались графическим методом Бьеррума из зависимости \bar{n} от $-\lg[\text{ФДПТ}]$, затем эти величины уточнялись (табл. 5 (а-г)). На рисунке 4 приведены кривые потенциометрического титрования при соотношении реагирующих веществ

1:3; 1:4; 2:1; 5:1 в среде 6 моль/л HCl при 298 К, после уточнения равновесной концентрации ФДПТ.

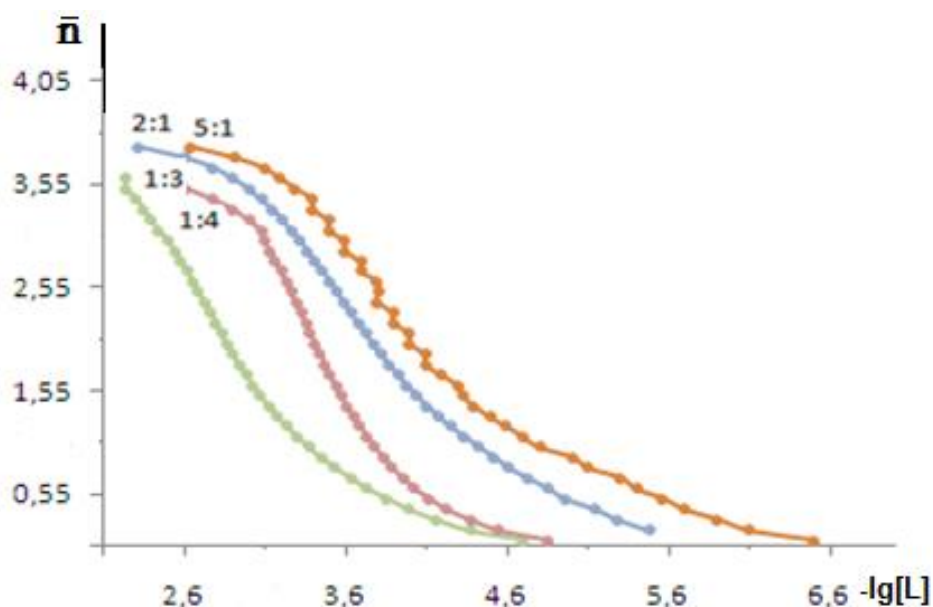


Рисунок 4. Кривые образования ФДПТ комплексов железа(III) в смешанном растворителе построенные после уточнения $-\lg[\text{ФДПТ}]$

Рисунок кривых образований показывает, что при изменении соотношения реагирующих веществ форма в целом не меняется. Это свидетельствует о протекании реакции комплексообразования в системе Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон = 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 298 К.

В таблицах 5 (а-г) приведены оцененные и уточненные значения констант устойчивости для 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl разных соотношений.

Таблица 5. Ступенчатые константы устойчивости комплексов железа(III) с ФДПТ после уточнения равновесной концентрации ФДПТ в смешанном растворителе в широком интервале температур 273 ÷ 318 К в среде 6 моль/л HCl при соотношениях растворителей:

а) HCl : ацетон = 1 : 3

Ступенчатая константа устойчивости	Температура T, К				
	273	288	298	308	318
$\lg K_1$	4,53±0,33	4,14±0,17	3,91±0,37	3,77±0,18	3,32±0,19
$\lg K_2$	3,98±0,04	3,47±0,39	3,44±0,25	3,19±0,12	2,88±0,03
$\lg K_3$	3,65±0,07	3,04±0,49	3,01±0,41	2,86±0,08	2,59±0,08
$\lg K_4$	3,19±0,02	2,47±0,67	2,41±0,66	2,41±0,12	2,17±0,11

б) HCl : ацетон = 1 : 4

Ступенчатая константа устойчивости	Температура T, К				
	273	288	298	308	318
lg K ₁	4,55±0,46	3,99±0,13	3,86±0,15	3,29±0,13	3,13±0,13
lg K ₂	3,98±0,06	3,29±0,08	3,08±0,10	2,80±0,12	2,58±0,12
lg K ₃	3,61±0,05	2,91±0,09	2,69±0,07	2,50±0,10	2,27±0,09
lg K ₄	3,08±0,19	2,43±0,18	2,24±0,11	2,07±0,11	1,85±0,10

в) HCl : ацетон = 2:1

Ступенчатая константа устойчивости	Температура T, К				
	273	288	298	308	318
lg K ₁	6,32±0,03	5,62±0,01	5,09±0,13	4,72±0,15	4,37±0,19
lg K ₂	4,56±0,14	4,35±0,13	4,13±0,09	3,92±0,09	3,71±0,08
lg K ₃	3,78±0,02	3,66±0,01	3,53±0,03	3,39±0,04	3,26±0,06
lg K ₄	3,04±0,17	2,94±0,18	2,83±0,18	2,73±0,19	2,65±0,21

г) HCl : ацетон = 5:1

Ступенчатая константа устойчивости	Температура T, К				
	273	288	298	308	318
lg K ₁	5,87±0,39	5,77±0,08	5,63±0,07	5,28±0,09	4,84±0,11
lg K ₂	5,25±0,08	4,62±0,13	4,45±0,12	4,25±0,11	3,87±0,09
lg K ₃	4,72±0,02	4,00±0,01	3,80±0,01	3,63±0,02	3,23±0,03
lg K ₄	4,05±0,20	3,33±0,19	3,10±0,18	2,93±0,18	2,47±0,16

Увеличение содержания ацетона (табл. 5 (а) и (б)) приводит к небольшому изменению устойчивости комплексов. Так, если устойчивость монозамещенного комплекса Fe(III) при 298 К и соотношении растворителя HCl : ацетон = 1:3 составляет 3,91 лог.ед., то при соотношении HCl : ацетон = 1:4 при этой же температуре данная величина уменьшается до 3,86 лог.ед. В ацетоновых растворах устойчивость комплексов при увеличении содержания ацетона не зависимо от температуры во всех комплексных форм уменьшается.

Увеличение содержание соляной кислоты в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон = 1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) – 273÷318 К в целом увеличивается, а при переходе от монозамещенного к двух-, трёх- и четырёхзамещенным комплексам и при увеличении температуры идёт уменьшение ступенчатых констант

устойчивости. Например, сравнение табл. 5 (в) и (г) при 298 К наблюдается следующие изменения. Для первой комплексной формы при соотношении HCl : ацетон = 2:1 соответственно равно 5,09 лог.ед., а при соотношении HCl : ацетон = 5:1 она составляет 5,63 лог.ед. и дальше для других комплексных форм постепенно идёт к уменьшению.

Проведенные исследования показали, что независимо от содержания ацетона и HCl в растворе комплексообразование Fe(III) с ФДПТ имеет ступенчатый характер. Считается, что растворитель не следует рассматривать как инертную среду, так как он оказывает сильное влияние на процесс комплексообразования в растворах, также и на состав и устойчивость образующихся комплексов. Наряду с этим, использование неводного растворителя позволяет существенно повысить выход продукта реакции, а также изменить скорость процессов. Наши исследования также, показали, что природа растворителя оказывает влияние на состав комплексных форм в растворе. Сильное влияние на устойчивость комплексов оказывает содержание растворителя, когда во внутреннюю сферу входит более двух и трех органических лигандов при высоких температурах. Другими словами дестабилизация комплексов Fe(III) с ФДПТ наблюдается при увеличении содержания органического растворителя. Выявлено, что в смешанных растворителях образуется четыре комплексные формы.

Температура тоже по-разному влияет на величины ступенчатых констант устойчивости комплексов. При повышении температуры и замещении 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона ионом Fe^{3+} значения констант устойчивости всех комплексных частиц уменьшаются. Так, величина lgK_1 таблицы (а) после уточнения при повышении температуры от 273 до 318 К уменьшается в 1,36 раза величины lgK_2 , lgK_3 , lgK_4 соответственно 1,38; 1,41 и 1,47 раза. Эти данные свидетельствует о том, что температурный фактор в меньшей степени влияет на первую константу образования хлоридно-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) в смешанном растворителе. Как видно из данных таблиц (в) и (г), увеличение содержания HCl по сравнению с ацетоном в основном способствует повышению ступенчатых констант устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III).

При других соотношениях между HCl и ацетоном в целом тоже наблюдается уменьшение величин lgK_i . Этот факт можно объяснить не только изменением соотношения между регентами. В растворе происходит усиление конкуренции между хлоридными ионами и ФДПТ за место в координационной сфере комплексных частиц. Кроме того, следует отметить, что в широком интервале температур 273 ÷ 318 К и всех соотношениях между реагентами наблюдается образование четырех комплексных форм.

В дальнейшем с использованием констант устойчивости по определенной методике, были определены термодинамические параметры в системе Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон = 1:3; 1:4, 2:1, 5:1) – 273 ÷ 318 К, данные которые представлены в таблице 6.

Таблица 6. Термодинамические функции образования комплексов железа(III) в смешанном растворителе при соотношениях:

а) HCl : ацетон = 1:3

Уравнение реакции	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/(моль·К)
$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	41,84±3,75	22,19±9,35	65,96±7,15
$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	37,74±3,92	19,12±7,18	62,46±6,13
$FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}$	35,76±5,08	17,06±6,14	62,73±9,03
$FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}$	33,62±7,73	14,23±5,28	65,06±5,49

б) HCl : ацетон = 1:4

Уравнение реакции	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/(моль·К)
$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	53,49±4,89	21,13±13,66	108,60±3,09
$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	50,76±3,50	17,62±8,22	111,23±6,07
$FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}$	47,99±4,07	15,64±7,78	108,55±7,01
$FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}$	43,82±4,50	13,03±6,53	103,31±8,03

в) HCl : ацетон = 2:1

Уравнение реакции	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/(моль·К)
$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	72,93±2,10	29,33±13,04	146,3±1,41
$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	31,73±2,31	23,39±5,40	27,99±2,45
$FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}$	19,45±1,66	19,99±7,29	1,80±2,32
$FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}$	14,80±1,04	16,10±7,02	4,38±4,20

г) HCl : ацетон = 5:1

Уравнение реакции	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/(моль·К)
$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	36,66±7,61	31,03±6,52	18,91±1,52
$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	47,90±4,11	25,30±10,08	75,82±1,88
$FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}$	51,56±4,92	21,78±9,69	99,92±2,51
$FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}$	54,55±4,53	17,77±6,16	123,45±2,96

Проведенные исследования показали, что рассчитанные двумя методами термодинамические характеристики дают удовлетворительное совпадение. Данные представленные в таблице 6 (а), (б), (в) и (г) показывают,

что энтропия независимо от соотношения растворителей имеет отрицательное значение. Вместе с тем, нужно отметить, что энтальпии и энтропии имеют разный характер изменения. Из литературы известно, что комплексообразование в большинстве случаев сопровождается отрицательной величиной энтропии. Проведенные исследования показали, что основной вклад в самопроизвольное протекание комплексообразования оказывает энтальпийный фактор, так как величина ΔH на всех стадиях имеет отрицательное значение. Установлено, что процесс комплексообразования Fe(III) с ФДПТ независимо от соотношения растворителя является экзотермическим. При этом отрицательное значение ΔH на всех стадиях реакции показывает, что связь Fe–L является более устойчивой по сравнению с Fe–Cl.

Показано, что увеличение ацетона в растворе способствует резкому изменению ΔS . При возрастании содержания ацетона в растворе значения ΔS становятся более отрицательными. Вместе с тем, на величины ΔH и ΔG соотношение HCl : ацетон сильного влияния не оказывает. Если величина изобарно-изотермического потенциала для монозамещенного комплекса при соотношении HCl : ацетон = 1: 3 имеет значение 22,19, то при возрастании соотношения растворителя это значение изменяется до 21,13. Такое же изменение наблюдается для образующихся двух, трёх и четырёхзамещенных комплексов.

Изменение термодинамических величин при разных соотношениях растворителей можно связывать с сольватацией, как центрального иона-комплексообразователя так и органического лиганда, поскольку вероятно при этом изменяется распределение электронной плотности в молекуле сольватируемого соединения. Увеличение содержания ацетона в целом приводит к увеличению экзотермичности реакции комплексообразования. При увеличении содержания ацетона (от соотношения растворителей HCl : ацетон = 1:3 до HCl : ацетон = 1:4) экзотермичность комплексообразования изменяется от 41,84 до 53,49 кДж/моль для монозамещенного комплекса. В смешанных растворах ацетона (HCl, ацетон) рост экзотермичности реакции образования комплексов способствует увеличению устойчивости комплексов (табл. 6: а, б). При этом для других комплексных форм данная закономерность увеличения устойчивости комплексов с возрастанием содержания ацетона в растворах сохраняется. Сопоставление экспериментальных данных (табл. 6 - а,б и в,г) в смешанных растворителях показало, что увеличение содержания HCl относительно ацетона приводит к незначительному изменению энтальпию и энтропию процесса комплексообразования. Влияние растворителя на термодинамические функции процессов образования 1-фенил-2,3-димиетилпиразолин-5-тионных комплексов зависит от состава комплексной формы. Так, при переходе от соотношения 1:3 до 2 :1 величина ΔH_1 уменьшается, то есть становится более отрицательной, а затем, при переходе к 5 :1 вновь возрастает.

Используя величины ступенчатых констант устойчивости комплексов, которые образовались в растворе системы Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон = 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 273 ÷ 318К после уточнения, были рассчитаны диаграммы распределения всех комплексных частиц. Этот экспериментальный факт показывает, что изменение температуры и соотношение реагирующих веществ влияет как на области их существования, так и на максимальный выход комплексов. Выход комплексов с увеличением температуры в целом уменьшается. По диаграммам распределения в любой точке можно найти максимальный выход комплексов в растворе и область их доминирования.

Дальнейшая работа была посвящена изучению фармакологических свойств координационного соединения Fe(III) с ФДПТ на подопытных животных.

Определение острой токсичности комплексного соединения железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом проводили на белых лабораторных мышах весом 18-22 г и морских свинок 300-400 г по методам Кёрбера и Миллера-Тейтнера при внутрибрюшинном введении препарата. Лабораторные животные были отобраны из виварии Института ветеринарной медицины ТАСХН. Исследование проводили в два этапа. На первом этапе проводили предварительный поиск дозы, вызывающий эффект у 50% животных (гибель 50%). На втором этапе приступили к основному эксперименту.

Проведенные исследования показали, что после однократного введения исследуемого препарата в дозах 500, 1000, 1500 мг/кг в группах экспериментальных лабораторных животных зарегистрирована гибель животных. Смертность отмечена через 2-10 часов после внутрибрюшинного введения препарата, а затем гибель животных не отмечалось ни в одной из экспериментальных групп. После введения препарата, через 10-15 минут животные стали вялыми, малоподвижными, отказывались от пищи и воды, учащалось дыхание. По истечении времени подопытные животные впадали в состояние ступора со снижением частоты дыхания, полным отсутствием движений, в последующем животные или погибли, или возвращались к активной жизнедеятельности. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 7.

Таблица 7. Результаты изучения острой токсичности координационного соединения $[FeLCl_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом на белых мышах

Применяемая доза на 1 голову лаб. животного (г)	Доза препарата мг/кг массы животного	Количество мышей в группе	Результаты исследований на животных		LD ₀	LD ₅₀	LD ₁₀₀
			выжило	пало			
0,3	1500	4	0	4	-	-	LD ₁₀₀
0,2	1000	4	0	4	-	-	LD ₁₀₀

0,1	500	4	2	2	-	LD ₅₀	-
0,05	2,5	4	4	0	LD ₀	-	-
0,025	1,25	4	4	0	LD ₀	-	-
0,0125	0,625	4	4	0	LD ₀	-	-
0,00625	0,3125	4	4	0	LD ₀	-	-
0,003125	0,15625	4	4	0	LD ₀	-	-
0,0015625	0,078125	4	4	0	LD ₀	-	-
0,00078125	0,0390625	4	4	0	LD ₀	-	-
0,000390625	0,01953125	4	4	0	LD ₀	-	-
0,0001953125	0,009765625	4	4	0	LD ₀	-	-

Для изучения антимикробной активности использовали эпизоотических изолятов *Salmonella Dublin*, *S. enteritidis* и *E. coli*.

Активности препарата определяли с использованием требований ОФС 1.2.4.0010.15 «Определение антимикробной активности антибиотиков методом диффузии в агар». В результате исследований установлено, что исследуемое вещество размером более 18 - 20 мм угнетает рост изолятов микроорганизмов (*Salmonella Dublin*, *S. enteritidis* и *E. coli*). Исследования, которые проводились, показывают, что применение вещества к больным ягнтям при сальмонеллёзе обеспечивает своевременное выздоровление и 100 % лечение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые создан обратимый лигандный электрод [RS-S-R]/ [R-S]², где [RS] – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в смешанном растворителе и широком интервале температур 273 ÷ 318 К. Определены значения реального потенциала разработанной окислительно-восстановительной системы в смешанном растворе при различных температурах. Величина реального потенциала в системе [R-S-S-R]/ [R-S], где [R-S] - ФДПТ – (6 моль/л HCl: ацетон = 1:3) – 298 К равна 194,62 мВ. Рассчитанные значения величины E₀ и tga свидетельствуют об обратимости процесса окисления ФДПТ и однозначного описания его уравнением Нернста [3-А], [23-А].
2. Методом потенциометрического титрования, с использованием созданного окислительно-восстановительного электрода впервые изучены реакции комплексообразования в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон = 1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 273 ÷ 318 К. Показано, что в указанной системе происходит закономерное увеличение потенциала индикаторного

- электрода и протекает процесс комплексообразования между ионом Fe^{3+} и изученного органического лиганда. Установлено, что в процессе комплексообразования участвует восстановленная форма 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, а не его окисленная форма [1-А], [2-А], [3-А], [8-А].
3. Впервые потенциометрически установлено, что железо(III) с изученным органическим лигандом в смешанном растворителе реагирует ступенчато, образует четыре формы комплексов с различным числом координированных молекул органического лиганда. Показано, что с возрастанием температуры и числа координированных молекул органического лиганда во внутренней координационной сфере комплекса, величины ступенчатых констант устойчивости образующихся комплексов уменьшаются. Обнаружены соответствующие закономерности в изменении величин ступенчатых констант комплексообразований в зависимости от концентрации HCl , соотношения ацетона и от температуры [4-А], [7-А], [13-А], [15-А].
 4. Показано, что с повышением содержания растворителя при соотношениях 1:1; 1:2 и 1:3 устойчивость 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) уменьшается. При повышении содержания HCl в растворе по сравнению с ацетоном наблюдается увеличение величин ступенчатых констант устойчивости. Основной вклад в устойчивость изученных кислых-ацетоновых растворов комплексов вносит изменение сольватного состояния лиганда [1-А], [2-А], [3-А], [4-А], [13-А].
 5. Впервые с использованием термодинамических констант устойчивости согласно соответствующими уравнениям определены термодинамические функции процессов образования комплексов в системе $\text{Fe(III)} - 1\text{-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион} - 6 \text{ моль/л HCl} - (\text{HCl} : \text{ацетон} = 1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) - 273 \div 318 \text{ К}$. Установлено, что процесс комплексообразования Fe(III) с ФДПТ независимо от соотношения растворителя является экзотермическим. При этом отрицательное значение ΔH на всех стадиях реакции показывает, что связь $\text{Fe} - \text{L}$ является более устойчивым по сравнению $\text{Fe} - \text{Cl}$. Показано, что увеличение ацетона в растворе способствует резкому изменению ΔS . Установлено, что на величин ΔH и ΔG изменение соотношения $\text{HCl} : \text{ацетон}$ не оказывает сильного влияния [11-А], [16-А] [17-А], [18-А].
 6. Анализ диаграммы распределения комплексов железа(III) в смешанном растворителе показывает, что максимальный выход комплексов в растворе наблюдается для комплекса состава $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ с выходом 50 %. Накопление и выход комплексных частиц составов $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ и $[\text{FeL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ соответственно равны 42 и 43 %. Значения α_i^{max} при этом, смещаются в область равновесных

концентраций ФДПТ, а в целом - выход комплексных форм уменьшается [1-А], [21-А], [22-А].

7. Впервые в лабораторных условиях выявлены острая токсичность, антимикробной активности и эффективности комплекса железа(III) с ФДПТ на подопытных животных. Установлено, что дозы 200 и 300 мг в 1 мл стерильной воды являются смертельными для белых мышей, дозы ниже 0,05 г/кг оказались совершенно безвредны. Показано, что применение испытуемого вещества к больным животным при сальмонеллёзе обеспечивает своевременное выздоровление и 100 % лечение [5-А], [20-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

1. Разработанный электрод [RS-S-R]/[R-S], где [RS] - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в смешанном растворителе будет широко использоваться для изучения процессов комплексообразования ряда металлов железа(III), железа(II), рения(V), золота(III), ртути(II), меди(II), серебра(I), молибдена(V) и др. в водных и неводных растворителях в широком интервале температур при различных соотношениях и концентрациях компонентов системы.
2. Полученные результаты имеют фундаментальный характер и могут быть рекомендованы в практических целях для оценки влияния растворителя на устойчивость координационных соединений, а также для расчёта и прогнозирования термодинамических характеристик реакций комплексообразования при замене одного растворителя на другой. Выявление закономерности влияния соотношения растворителя и температуры на устойчивость, и термодинамические характеристики комплексообразования Fe(III) вносят определенный вклад в химию координационных соединений.
3. Новые экспериментальные данные могут использоваться в учебных и научных целях при подготовке студентов и докторантов по специальностям «неорганическая химия» и «физическая химия».

СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи, опубликованные соискателем в научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и Российской Федерации:

[1-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) в смешанном растворителе / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Башкирский химический журнал. Уфа. - 2016. Т. 23. - №3. - С. 11-14.

[2-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 298 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. - №1/1. Душанбе: Сино. -2017.

- С. 183-187.

[3-А] Бекназарова, Н.С. Исследование процесса комплексообразования в системе железо(III)–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–6 моль/л HCl: ацетон потенциометрическим методом/ Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов** // ISSN 1812-3368. Вестник МГТУ им Н.Э. Баумана, серия естественные науки. Москва, (Scopus(Preview)). -2020. -№5. - С. 83-96.

[4-А] **Хасанов, О.К.** Потенциометрическое исследование комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворе (5:1) / О.К. Хасанов // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. -№1/1. -Душанбе: Сино.-2022. -С. 234-242.

[5-А] Бекназарова, Н.С. Изучение острой токсичности комплекса Fe(III) с тиопирином/ Н.С. Бекназарова, Р.А. Атовуллозода, С.Х. Назруллозода, Б.К. Рахматуллоев, Х.И. Раджабов, **О.К. Хасанов** //Медицинский вестник Национальной академии наук Таджикистана. - 2022. Т. 12. №1 (41). - С. 91-95.

Работы, опубликованные в материалах Международных и Республиканских конференций:

[6-А] Аминджанов, А.А. Комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе (6моль/л HCl:ацетон=2:1) при 288 К/ А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов**, Д.К. Хакимова // Доклады научной конференции «Актуальные проблемы современной науки», «МИСиС», Душанбе.- 2015. -С. 17-18.

[7-А] Аминджанов, А.А. Комплексообразование в системе железа(III)– 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–6 моль/л HCl : ацетон / А.А.Аминджанов, **О.К. Хасанов**, С.М. Сафармамадов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «25-летию государственной независимости Республики Таджикистан», Душанбе. – 2016. - С. 535-536.

[8-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе / **О.К. Хасанов**, Н.С. Бекназарова// Материалы республиканской научно-теоретической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана», Душанбе. – 2017.-С. 76-78.

[9-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 318 К / **О.К. Хасанов**, Н.С. Бекназарова //Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20 годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи». Душанбе. – 2017. – С. 546-547.

[10-А] **Хасанов, О.К.** Исследование комплексообразования железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе / О.К.

Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140 годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70 годовщине со дня создания Таджикского национального университета». Душанбе. – 2018. – С. 654-655.

[11-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование в системе железа(III)–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион –6 моль/л HCl:ацетон при 308 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». Душанбе. -2018. - С.71-72.

[12-А] Бекназарова, Н.С. Термодинамические характеристики процесса образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) в смешанном растворителе /Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов**// Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». Душанбе. -2018. - С.72-73.

[13-А] **Хасанов, О.К.** Исследование процесса комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе (5 моль/л HCl:ацетон = 1:1) при 288 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021гг.)» и «400-летию Миробида Сайидо Насафи». Душанбе. -2019.- С. 77-78.

[14-А] **Хасанов, О.К.** Исследование оксохлоро - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) в смешанном растворителе при 273 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова// Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021гг.)» и «400-летию Миробида Сайидо Насафи». Душанбе. -2019.- С. 379-380.

[15-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) в смешанном растворителе / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова// Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». Душанбе. – 2020. –С. 801.

[16-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 273 К /О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе. – 2021. – С. 828-830.

[17-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 288 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Сборник статей II международной научно-практической конференции на тему «Современные проблемы химии, применение и их перспективы», посвященная 60-летию кафедры органической химии и памяти д.х.н., профессора Халикова Ш. Х. Душанбе. – 2021. – С. 195-199.

[18-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) в смешанном растворителе при соотношении 5:1 /О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А.А. Душанбе. – 2021. - С.116-118.

[19-А] Бекназарова, Н.С. Об устойчивости комплексов железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом / Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов** // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А.А. Душанбе. – 2021. – С. 180-182.

[20-А] Рахматуллоев, Б.Қ. Омӯзиши хоссияти зиддимикробии пайвасти комплекси $[FeLCI_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ /Б.Қ. Рахматуллоев, С.Х. Назруллозода, Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов** // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе. – 2021. – С. 822-824.

[21-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с тиопирином в смешанном растворителе /О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской конференции «Роль современных методов анализа в развитие науки и производства», посвященной 20-летию развития естественнонаучных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040). Душанбе. – 2022. - С. 161-164.

[22-А] Бекназарова, Н.С. Комплексообразование железа(III) с тиопирином в смешанном растворителе при 318 К / Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов**// Материалы республиканской научно - практической конференции на тему “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа”. (15-16 марта 2023 г.), Душанбе. – 2023. - С. 221-224.

[23-А] **Патент РТ.** «Способ определения обратимости окислительно-восстановительного электрода» / Бекназарова Н.С., Шоалифов Дж.О., **Хасанов О.К.** Малый патент РТ. - №ТJ 1350. 2023. Заявка №2001465.

УДК: 546.72
ББК: 24.72
Х-24

Ба ҳуқуқи дастнавис

ҲАСАНОВ Одина Қурбоналиевич

**ТАҲҚИҚИ РАВАНДҲОИ КОМПЛЕКСҲОСИЛКУНИИ ОҶАНИ(Ш)
БО 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОН ДАР
ҲАЛКУНАНДАИ ОМЕХТА**

02.00.01-химияи ғайриорганикӣ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т И
рисолаи номзадӣ барои дарёфти
дараҷаи илмӣ номзоди илмҳои химия

Душанбе – 2023

Қор дар озмоишгоҳи илмӣ-таҳқиқотии «Тавлиф ва озмоиши пайвастиҳои координатсионӣ»-и ба номи узви вобастаи АИ ҚТ, д.и.х., профессор **Аминҷонов А.О.** - Институти илмию таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон иҷро шудааст.

Роҳбарони илмӣ: **Аминҷонов Азимҷон Олимович**у, узви вобастаи АИ ҚТ, доктори илмҳои химия, профессор

Бекназарова Назира Соибназаровна, номзади илмҳои химия, дотсенти кафедраи химияи ғайриорганикии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Муқарризи расмӣ: **Раҷабов Умаралӣ**, доктори илмҳои химия, профессори кафедраи фарматсевтӣ ва токсикологӣи Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абӯалӣ ибни Сино

Низомов Исоҳон Мусоевич, номзади илмҳои химия, дотсенти кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи давлатии омӯзгорӣ ба номи С. Айнӣ

Муассисаи пешбар: Донишгоҳи техникаи Тоҷикистон ба номи акад. М.С.Осимӣ, кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикӣ

Ҳимоя санаи 23 ноябри 2023 соати 10:00 дар ҷаласаи Шурои диссертатсионӣи 6Д. КОА-010 -и назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бо нишони 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17, Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, толори шурои диссертатсионӣ, ошонаи 2-юм баргузор мегардад.

Почтаи электронӣ: ikromovich80@mail.ru

Бо матни пурраи диссертатсия дар сомонаи www.tnu.tj ва китобхонаи марказии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бо нишонаи 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17 шинос шудан мумкин аст.

Автореферат «_____» _____ соли 2023 фиристода шуд.

Котиби илмии Шурои

диссертатсионӣ, д.и.х., профессор



Раҷабзода С.И.

МУҚАДДИМА

Мубрамӣ ва зарурати баргузори таҳқиқот аз рӯйи мавзуи диссертатсия. Яке аз самтҳои афзалиятнок дар химияи координатсионӣ ин ҷустуҷӯи системаи лигандҳои нав мебошад. Махсусан ба омӯзиши қонуниятҳои комплексҳосилкунӣ бо иштироки пайвастиҳои гетеросиклӣ, ки миқдори гуногуни атомҳои координатсионӣ-фаъоли нитроген, оксиген, сулфур ва ғ.доранд, тавачҷуҳ зоҳир карда мешавад. Барои ҳосил намудани пайвастиҳои координатсионии металлҳои интиқоли дар муҳити ҳалкунандаҳои обӣ ва ғайриобӣ дар ҳудуди васеи температура ва қувваи ионӣ, истифодабарии имконияти васеи ин намуд молекулаи лигандҳои полидентатӣ ҷой дорад.

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (ФДПТ), ки ҳосилаи пиразолон мебошад, яке аз ҷунин лигандҳои органикӣ мебошанд, ки мавқеи муайяно дар байни ин пайвастиҳо ишғол менамояд. Ин пайвастиҳо ҳамчун реагентҳои таҳлилии маълум мебошанд ва соҳаҳои асосии истифодабарӣ онҳо: фотометрӣ, титриметрӣ, таҳшин, аз нафташинкунӣ ва экстраксия. Пайвастиҳои нишондодашуда асосҳои заиф буда, дар таркибашон якҷандто гурӯҳҳои тионӣ доранд. Дар нисбат ба дигарреагентҳо, масалан дитизон, дитиокарбаминатҳо, дитиопириметан ин намуд пайвастиҳо ҳангоми нигоҳдорӣ дар намуди саҳт ва муҳити кислотагӣ бе иштироки оксидкунанда устувор мебошанд. Дар ҷунин муҳит иони металлҳои комплексҳои устувор ҳосил мекунанд, ки барои ҳамин онҳоро ба сифати реагентҳои органикӣ истифода мебаранд.

То ҳол маводи бисёри эксперименталӣ оид ба истифодабарии 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ва шакли оксидшудаи он, омӯзиши раванди комплексҳосилкунии бо ҷунин металлҳои Re(V) , Cu(II) , Hg(II) ва Ag(I) дар муҳити кислотагӣ, ҷамъоварӣ шудааст. Бо вучуди ин, маълумот оид ба истифодабарии системаҳои додашуда барои дигар металлҳои интиқоли, масалан оҳан(III) маълум нест. Бо ҳамин сабаб, нахустин бор таъсири омехтаи ҳалкунанда ба раванди комплексҳосилкунии Fe(III) бо ФДПТ дар ҳудуди васеи температура $273 \div 318 \text{ K}$ бо усули потенциометрӣ омӯхта шуд.

Дар асоси гуфтаҳои боло таҳқиқи раванди комплексҳосилкунии Fe(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион дар муҳити 6 мол/л HCl ва дар фосилаи васеи температура мубрам мебошад, ҷунки тавассути онҳо маълумоти иловагиро оид ба таркиби зарраҳои комплекси ҳосилшуда, ҳудуди мавҷудияти онҳо, устуворӣ ва функцияи термодинамикӣ дарёфт кардан мумкин аст.

Дарачаи азхудшудаи масъалаи илм, заминаҳои назариявӣ методологии таҳқиқот. Таҳқиқотҳое, ки ба комплексҳосилкунии Fe(III) бо доираи васеи пайвастиҳои органикӣ бахшида шудаанд, ҳам ба олимони ватанӣ ва ҳам хориҷӣ таалуқ доранд. Дар қорҳои Юсупов З.Н., Раҳимова М., Сафармамадзода С.М. комплексҳосилкунии Fe(III) , Fe(II) бо як қатор лигандҳои органикии нитроген-, сулфур ва оксигендошта дар маҳлули обӣ ва кислотаҳои ғайриорганикӣ таҳқиқ карда шудаанд. Таркиб, устуворӣ ба қонуниятҳои гузариши комплексҳосилкунии оҳан

вобаста ба табиати лиганди органикӣ, таркиби маҳлул ва температура дар омехтаи ҳалқунанда муқаррар карда шуд. Дар корҳои олимони хориҷӣ аз ҷумла Граждан К.В., Амирова Р.Р., Пиэру Д.Ф., Попова Т.И., Лядов А.С., Мирасов В.Ш., Ревенко М.Д., Вершинин М.А., Хабаров Ю.Г., Беликова В.Г., Проскурин М.А., Мамедов А.Т., Зиятдинов А.Б., Баев А.К., Пихтев О.Ю., Гамов Г.А., Шарнин В.А. натиҷаи таҳқиқоти комплексҳосилкунӣ, ҳам дар ҳалқунандаҳои обӣ ва ҳам обӣ-органикӣ, баён карда шудаанд. Қонуниятҳои тағйирёбии устуворӣ ва термодинамикаи ҳосилшавии комплексҳо вобаста ба табиат ва нигоҳдории ҳалқунандаи беоб нишон дода шудаанд.

Вале дар адабиёт маълумот оид ба комплексҳосилкунии Fe(III) дар маҳлули омехтаи ҳалқунанда пайдо карда нашуд.

Тавсифи умумии таҳқиқот

Ҳадафи кори мазкурин таҳқиқи раванди комплексҳосилкунӣ дар системаи оҳан(III) – ФДПТ – дар омехтаи ҳалқунанда дар 273 – 318 К ва ошкор кардани қонуниятҳои гузариши онҳо ва омӯзиши хосиятҳои фармакологии пайвастаи координатсионии оҳан(III) мебошад.

Объекти таҳқиқот системаи оҳан(III)–ФДПТ– HCl: атсетон (1:1)–H₂O; оҳан(III)–ФДПТ –HCl:атсетон (1:3)– H₂O; оҳан (III)–ФДПТ –HCl:атсетон (1:4) – H₂O; оҳан (III)–ФДПТ –HCl:атсетон (2:1) – H₂O; оҳан (III)–ФДПТ – HCl:атсетон (5:1) – H₂O ба шумор меравад.

Мавзуи таҳқиқот комплексҳосилкунии Fe(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион мебошад.

Масъалаҳои таҳқиқот. Барои расидан ба мақсади гузошташуда масъалаҳои зерин ҳалқарда шуданд:

– тайёркунии электроди оксиду-барқароршавӣ дар асоси 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ва шакли оксидшудаи он дар омехтаи ҳалқунанда;

– бо усули потенциометрӣ омӯхтани раванди ҳосилкунии пайвастаҳои координатсионӣ дар системаи Fe(III)– 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – ҳалқунандаи омехта – (HCl : атсетон = 1:1; 1:3; 1:4; 2:1) – 273÷318;

– муайянкунии собитҳои устувории зарраҳои комплекси иони Fe³⁺ бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион дар ҳудуди васеи омехтаи ҳалқунандаҳои таркибашон: 1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1;

– омӯзиши таъсири таркибии дар боло овардашудаи омехтаи ҳалқунанда ба энталпияи реаксияи ҳосилшавии пайвастаҳои координатсионии оҳан(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион;

– омӯзиши параметрҳои термодинамики комплексҳосилкунии пайвастаҳои комплекси оҳан(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ва муайян кардани қонуниятҳо вобаста ба табиати металл ва шумораи молекулаи лиганди органикии координатсияшуда;

– муайян кардани таркиби комплексҳои ҳосилшуда ва ҳудуди мавҷудияти онҳо, бартарӣ доштан, тартиб додани диаграммаи тақсимшавии онҳо аз рӯи шкалаи $-\lg[L]$;

– гузаронидани озмоиши лаборатории комплекси оҳан(III) дар ҳайвонҳои таҷрибавӣ ва ошкор намудани хосиятҳои фармакологии онҳо.

Усулҳои таҳқиқот. Дар раванди таҳқиқоти комплексҳосилкунии оҳан(III) бо ФДПТ усулҳои препаративии химияи координатсионӣ, потенциометрӣ, усули Беррум, Кларк ва Глю, Кёрбер, Миллер -Тейтнер ва коркарди статикӣ маълумотҳои эксперименталӣ ва барои саҳеҳӣ ва нишон додани натиҷаҳои бадастовардашуда барномаҳои компютерӣ истифода бурда шуд.

Соҳаи таҳқиқот. Химияи координатсионӣ: омӯзиши комплексҳосилкунии оҳан(III) бо ФДПТ дар омехтаи ҳалкунанда (HCl:атсетон) ва таносубҳои гуногуни вamuайянкунии тамоми моделҳои параметрҳо, пайвастаҳои координатсионӣ дар системаи омӯхташуда мебошад.

Марҳилаҳои таҳқиқот

Дар марҳилаи аввал(2015-2016) ҷустуҷӯ ва таҳлили адабиёт дар мавзӯи диссертатсия гузаронида шуда, муҳимияти он муайян ва мақсаду вазифаҳои таҳқиқот шарҳ дода шудаанд.

Марҳилаи дувум (2017-2018) бо усули потенциометрӣ раванди оксидшавии ФДПТ ва комплексҳосилкунии оҳан(III) бо ФДПТ дар ҳудуди васеи таносуби ҳалкунанда (HCl:атсетон) ва температураҳои гуногун омӯхта шуд.

Дар марҳилаи сеюм (2019-2020) гузаронидани таҳлил ва ҷамъбасти корҳои эксперименталӣ.

Марҳилаи чорум(2021-2022) ҷамъбасти натиҷаҳо, ҳулосаҳои бароварда шуда оид ба таҳқиқотҳои гузаронидашуда, ба тартиб даровардани диссертатсия.

Пойгоҳи асосии иттилоотӣ ва озмоиши таҳқиқот. Кор дар Институти илмию таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, дар озмоишгоҳи илмӣ-таҳқиқотии «Тавлиф ва озмоиши пайвастаҳои координатсионӣ»-и ба номи узви вобастаи АИ ҶТ, д.и.х., профессор Аминҷонов А.О. аз рӯи масоили «Химияи координатсионӣ»; озмоишгоҳи вирусологияи институти ветеринарии Академияи илмҳои кишоварзии Тоҷикистон аз рӯи мавзӯи «Таҳқиқи хосиятҳои фармакологии пайвастаҳои комплекси баъзе биометаллҳои интиқоли бо лигандҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол»(№0119ТJ01007) иҷро шудааст.

Эътимоднокии натиҷаҳои диссертатсия.

– муайянкунии саҳеҳии кори таҷҳизотҳо, коршоямӣ будани таҷҳизотҳо бо ёрии усулҳои стандартӣ мувофиқ санҷида шуд;

–гузаронидан ва истифодабарии усулҳои гуногуни муосири таҳқиқот ва усули таҳқиқот;

– бо ҳам пайвастанӣ маводи таҳлили назариявӣ ва таҳлили натиҷаҳои эксперименталии бадастовардашуда;

– истифодабарии коркарди статистикии натиҷаҳои гирифташуда дар асоси технологияи информатсионӣ бо истифода аз барномаҳои компютерӣ, саҳеҳии онҳоро тасдиқ мекунад.

Навгониҳои илмӣ таҳқиқот. Аввалин маротиба омӯзиши комплексӣ бо истифода аз системаи оксиду-барқароршавӣ дар асоси 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ва шакли оксидшудаи он раванди комплексҳосилкунии оҳан(III) дар омехтаи ҳалкунанда ва доираи васеи температура омӯхта шуд. Бузургиҳои ΔH ва ΔG реаксияи ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси оҳан(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион бо истифода аз усули регрессионӣ ва усули Кларк ва Глю, инчунин қонуниятҳои мувофиқ дар тағйирёбии ΔH , ΔG ва ΔS -и ҳосилшавии комплексҳо ошкор гардид. Таҳлили диаграммаи тақсимшавӣ имконият медиҳад, ки баромади максималӣ ва ҳудуди бартаридоштаи ҳамаи зарраҳои комплексӣ дар системаи Fe(III)– 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 мол/л HCl – (HCl : атсетон = 1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) дар ҳудуди васеи температураҳои 273÷ 318 K ошкор гарданд. Муқаррар карда шуд, ки новобаста аз таносуби байни маводҳо собитҳои устувории гирифташудаи пайвастаҳои координатсионӣ ҳосилшудаи иони Fe³⁺ бо лиганди органикии омӯхташуда бо зиёдшавии температура ва ивазшавии ФДПТ кам мешаванд. Собитҳои устувории пайвастаҳои комплекси Fe(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ва энталпияи реаксияи ҳосилшавии омехтаи ҳалкунанда дар доираи васеи омехтаи ҳалкунанда бори аввал ҳосил карда шуд.

Бори аввал дар шароити лабораторӣ захролудшавии шадиди, фаъолияти зиддимикробӣ ва самаранокии комплекси оҳан(III) бо ФДПТ дар ҳайвоноти таҷрибавӣ ошкор карда шуд. Муайян карда шуд, ки вояи 200 ва 300 мг дар 1 мл оби безарар барои мушҳои сафед марговар аст, вояи камтар аз 0,05 г/кг комилан безарар аст. Нишон дода шуд, ки ба чорвои бемори салмонеллез, истифода бурдани моддаи санчидашуда сари вақт шифо ёфтагӣ ва сад фоиз муолиҷаро таъмин мекунад.

Аҳамияти назарии таҳқиқот. Қонуниятҳо оид ба таъсири таносуби ҳалкунанда ва температура ба устуворӣ ва тавсифҳои термодинамикии комплексҳосилкунии Fe(III) ошкор карда шуда, дар рушди назарияи химияи координатсионӣ саҳми муайян мегузоранд. Нишондодҳои термодинамикӣ ба сифати маводи маълумотӣ истифода хоҳанд шуд.

Натиҷаҳои таҳқиқоти дар кор гирифташуда характери фундаменталӣ дошта, барои бо мақсади амалии баҳодиҳии таъсири ҳалкунанда ба устувории пайвастаҳои координатсионӣ истифода хоҳанд шуд.

Аҳамияти амалии таҳқиқот дар истифодабарии эҳтимолии натиҷаҳои асосии кор буда, барои тақмили коркарди самти мавзӯи мазкур мусоидат мекунад.

Натиҷаҳои алоҳидаи диссертатсия дар раванди таълим ва бо мақсади илмӣ барои тайёр кардани донишҷӯён ва аспирантон аз рӯи ихтисосҳои “химияи ғайриорганикӣ” ва “химияи физикӣ” истифода хоҳанд шуд.

Пайвасти координатсионии ҳосилшудаи оҳан(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ба сифати маводи зиддимикробӣ истифода хоҳад шуд.

Нуктаҳои асосии кор, ки ба дифоъ пешниҳод мешавад:

- натиҷаи раванди комплексҳосилкунии оҳан(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ва шакли оксидшудаи он;
- нишондодҳои эксперименталӣ оид ба муайянкунии собитҳои устуворӣ ва функсияи термодинамики раванди ҳосилшавии комплексҳои оҳан(III) бо лиганди органикии омӯхташуда, диаграммаи тақсимшавӣ ва ҳудуди мавҷудияти онҳо, баромади максималии комплексҳо дар маҳлул дар температураи 273 ÷ 318 К дар омехтаи ҳалкунанда;
- таъсири табиати металл, лиганди органикӣ, ҳалкунанда ва консентратсияи HCl ба устуворӣ ва функсияи термодинамики ҳосилшавии 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионии комплексҳои оҳан(III);
- натиҷаҳои эксперименталӣ доир ба омӯзиши фаъолияти зиддимикробӣ ва самаранокии комплексҳои оҳан(III) бо ФДПТ дар ҳайвонҳои таҷрибавӣ.

Саҳми шахсии довталаб. Таҳлили адабиёти илмӣ аз рӯи мавзӯҳои кори диссертатсионӣ, ба нақшагирӣ ва гузаронидани корҳои эксперименталӣ оид ба титркунии потенциометрӣ аз саҳми довталаб шаҳодат медиҳад. Довталаб дар тасвиати ҳулосаҳо, шарҳи натиҷаҳои таҷрибаҳои бадастомада иштироқи бевосита дошта, муҳокимаи натиҷаи кор ва омодагии мақолаҳои илмиро барои чоп дар якҷоягӣ бо роҳбари илмӣ анҷом додааст.

Таъйиди диссертатсия. Натиҷаҳои асосии кор дар конференсияҳои байналмилалии «Пайвастиҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо». (Душанбе, 2018); конференсияи II Байналмилалии илмию амалӣ дар мавзӯи «Масъалаҳои муосири химия, татбиқ ва дурнамои онҳо» (Душанбе, 2021); «Актуальные проблемы современной науки», (Душанбе, 2015); конференсияи Ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2017); конференсияи ҷумҳуриявӣ бо иштироқи олимони хориҷӣ дар мавзӯи «Пайвастиҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо», (Душанбе, 2021); конференсияи Ҷумҳуриявӣ «Роль современных методов анализа в развитие науки и производства» (Душанбе, 2022); конференсияи ҳарсолаи ҳаёти устодону кормандони Донишгоҳи миллии Тоҷикистон (Душанбе, 2016 – 2023) маъруза ва муҳокима карда шудаанд.

Интишори натиҷаҳои кори диссертатсия. Мазмуни асосии кори диссертатсионӣ дар 5 мақола, ки дар маҷаллаҳои илмии тавсияшуда ва 17 фишурдаи мақола дар маводи конференсияҳои илмии дараҷаҳои гуногун чоп гашта, 1 патенти хурди ҶТ, санад гирифта шуд.

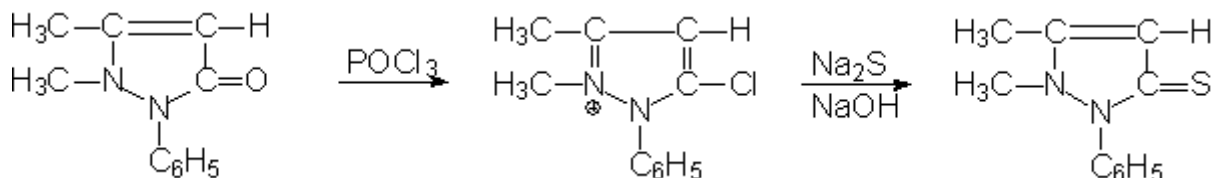
Соҳт ва ҳаҷми диссертатсия. Кори диссертатсионӣ аз муқаддима, шарҳи адабиёт, қисми эксперименталӣ, муҳокимаи натиҷаҳо, хулоса, рӯйхати библиографӣ (аз 139 номгӯ) иборат буда, дар ҳаҷми 144 саҳифаи компютерӣ пешниҳод шуда, 29 ҷадвал ва 25 расмро дар бар мегирад.

МУНДАРИҶАИ АСОСИИ ДИССЕРТАТСИЯ

Дар муқаддима (мубрамаи ва зарурати баргузори таҳқиқот аз рӯи мавзӯи диссертатсия, дараҷаи азҳудшудаи масъалаи илмӣ ва заминаҳои назариявӣ методологии таҳқиқот), тавсифи умумии таҳқиқот (ҳадафи таҳқиқот, объекти таҳқиқот, мавзӯи таҳқиқот, масъалаҳои таҳқиқот, усулҳои таҳқиқот, соҳаи таҳқиқот, марҳилаҳои таҳқиқот, пойгоҳи асосии иттилоотӣ ва озмоишии таҳқиқот, эътимоднокии натиҷаҳои диссертатсионӣ, навгониҳои илмӣ таҳқиқот, аҳамияти назарии таҳқиқот, аҳамияти амалии таҳқиқот, нуқтаҳои ҷимояшавандаи диссертатсия, саҳми шахсии доктараб, таъйиди диссертатсия ва иттилоот оид ба истифодаи натиҷаҳои он, интишори натиҷаҳои диссертатсия, сохтор ва ҳаҷми диссертатсия оварда шудааст.

Боби аввал ба шарҳи адабиёт оид ба синтез, соҳт ва хосияти пайвастаҳои координатсионии оҳан(III) бо лигандҳои органикӣ дар маҳлулҳои обӣ ва ғайриобӣ, пайвастаҳои координатсионии гуногунлигандии оҳан(II), комплексҳосилкунии як қатор металлҳои интиқоли бо ҳосилаҳои пиразол дар маҳлул бахшида шудааст. Шарҳи адабиёт нишон медиҳад, ки имрӯз миқдори зиёди пайвастаҳои органикӣ, ки дар асоси онҳо пайвастаҳои координатсионии оҳан(II) ва оҳан(III) синтез карда шудаанд, инчунин як қатор корҳо доир ба комплексҳосилкунӣ дар маҳлул бо металлҳои интиқоли маълум аст.

Боби дувум пурра ба қисми эксперименталӣ бахшида шудааст. Асосан, методикаи синтези 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (тиопирин) (ФДПТ) оварда шудааст. Лиганди органикӣ аз антипирин дар натиҷаи таъсири оксохлориди фосфор, сулфиди натрий ва гидроксиди натрий тибқи нақшаи зерин ҳосил карда шудааст:



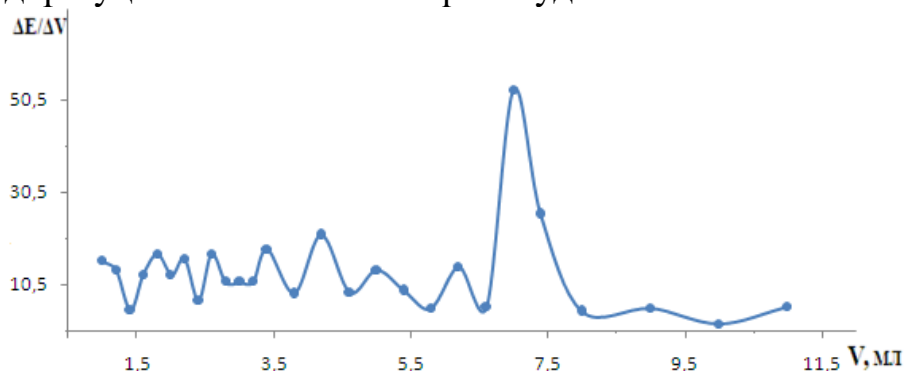
Баромади маҳсулот 78,5% аз назариявӣ. $T_{\text{гудозиш}} = 166,0-166,5 \text{ } ^\circ\text{C}$.
 Формулаи брутто $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$. Массай молярӣ 204,296 г/мол.

Барои таҳқиқи раванди комплексҳосилкунии оҳан(III) бо ФДПТ дар маҳлул усули потенциометрӣ истифода бурда шуд. Титркуниро бо ёрии асбоби компаратори шиддатнокии Р-3000М1 гузаронидем. Дар рафти кор электродҳои платинагӣ (индикаторӣ) ва хлорнуқрагӣ (муқоисавӣ) истифода бурда шуд. Ченкунӣ дар занҷири галваникӣ намуди зерин дошта гузаронида шуд.

(-)Pt, /R-S-S-R/ [RSH], 6 моль/л HCl+атсетон/ AgCl/Ag (+)

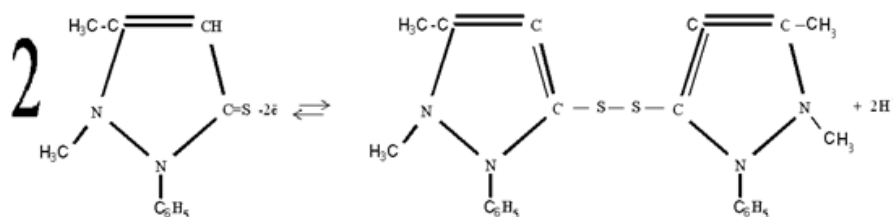
Дар боби мазкур муайянкунии собитаи устувори пайвастаҳои координатсионӣ, формулаҳои барои ҳисобкунии консентратсияи мувозинатии ФДПТ, функсияи ҳосилшавии комплексҳо, собитаи зинагии устуворӣ ва функсияи термодинамики ҳосилшавии комплексҳо оварда шудааст.

Дар боби сеюм раванди оксидшавии ФДПТ дар системаи [RS-S-R]/[R-S], – ФДПТ – 6 мол/л HCl – (HCl : атсетон =1:3) – 273 ÷ 318 K, ки дар ин ҷо [R-S] –ФДПТ омӯхта шуд. Ба сифати оксидкунанда маҳлули 0,05 N ва 0,1 N I₂ истифода карда шуд. Барои муайянкунии шумораи электронҳо, ки дар раванди оксидшавӣ иштирок мекунанд, графикаи вобастагии $\Delta E/\Delta V = f(V)$ (рис.1.) кашида шуд, баъдан ҳаҷми барои оксидшавӣ сарфшуда дар нуқтаи эквивалентӣ ёфта шуд.



Расми 1. Графикаи вобастагии $\Delta E/\Delta V = f(V)$

Ҳаҷми барои оксидшавӣ сарфшударо дар нуқтаи эквивалентӣ муайян карда, миқдори электронҳои дар раванди оксидшавӣ додашударо ҳисоб намудем. Маълумоти таҷриба нишон медиҳад, ки молекулаи ФДПТ новобаста аз консентратсияи оксидкунанда ва вазни он бо додани як электрон оксид мешавад. Бо баландшавии температура бузургии реалӣ потенциали системаи оксиду-барқароршавӣ, ки ФДПТ ва шакли оксидшудаи онро дорад, зиёд мешавад ва эндотермӣ будани раванди оксидшавиро нишон медиҳад. Дар асоси маълумоти таҷриба нақшаи раванди оксидшавии ФДПТ- ро чунин пешниҳод кардан мумкин аст:



Бузургии реалӣ потенциали система Fe(III) – ФДПТ – 6 мол/л HCl – (HCl : атсетон =1:3) дар 298 K ба 194,62 mV баробар аст.

Таҳқиқоти гузаронидашуда оид ба раванди оксидшавии ФДПТ то дисулфид имконият медиҳад, ки раванди комплексҳосилкунии оҳан(III) бо ин лиганди органикӣ дар температураҳои гуногун ва омехтаи ҳалкунанда таҳқиқ карда шавад. Бо истифода аз электроди

тайёркардашуда раванди комплексҳосилкунии оҳан(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион дар ҳалқунандаи омехтаи таркибашон тағйирёбанда дар диапазони температураи 273 ÷ 318 К таҳқиқ карда шуд.

Таҳқиқот дар системаи Fe(III) – ФДПТ – 6 мол/л HCl – (HCl : атсетон =1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 273÷318 К гузаронида шуд.

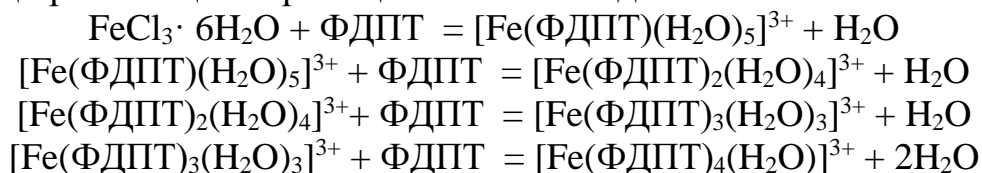
Қонуниятҳои таъсири температура, ҳалқунанда, таносуби байни моддаҳо ба тавсифи термодинамикии комплексҳосилкунӣ ошкор карда шуд.

Ҳангоми титркунии система Fe(III) – ФДПТ – 6 мол/л HCl – (HCl : атсетон =1:1) – 273 ÷ 318 К потенциали системаи мазкур меафзояд, инчунин, тағйирёбии ранг мушоҳида мегардад. Ин аз он шаҳодат медиҳад, ки дар системаи мазкур потенциали электроди индикаторӣ мунтазам зиёд шуда, раванди комплексҳосилкунӣ байни иони оҳан(III) ва шакли барқароршудаи ФДПТ мегузарад. Концентрацияҳои ибтидоии оҳан(III) ва ФДПТ мувофиқан ба 0,1 ва 0,01 мол/л баробаранд. Нишондодҳои эксперименталии титронии потенциометрӣ дар температураи 298 К дар ҷадвали 1 оварда шудааст.

Ҷадвали 1. Натиҷаи титронии потенциометрии системаи Fe(III) – ФДПТ дар омехтаи ҳалқунанда (6 мол/л HCl + атсетон =1:1) дар температураи 298 К

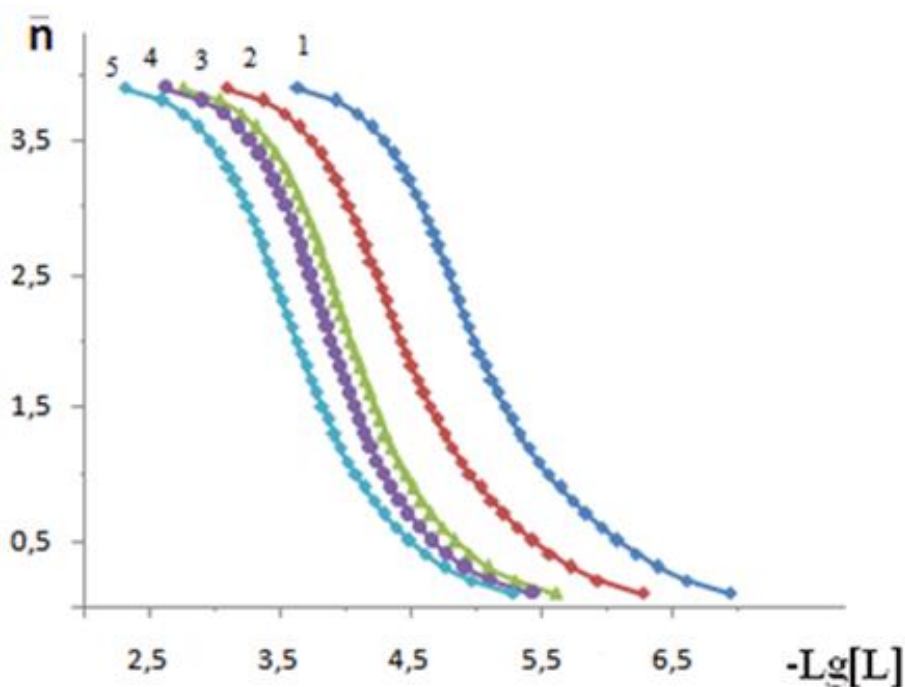
№, п/п	ΔE , mV	$C_{\text{ФДПТ}} \cdot 10^{-3}$, мол/л	$C_{\text{Fe}^{3+}}$, мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{ФДПТ}]$
1	98,20	8,73	$1,94 \cdot 10^{-3}$	4,38	3,67
2	107,30	8,66	$2,70 \cdot 10^{-3}$	3,16	3,82
3	110,80	8,56	$3,81 \cdot 10^{-3}$	2,21	3,87
4	117,80	8,50	$4,54 \cdot 10^{-3}$	1,85	4,01
5	121,00	8,40	$5,61 \cdot 10^{-3}$	1,48	4,06
6	131,60	8,19	$8,01 \cdot 10^{-3}$	1,01	4,23
7	139,50	7,95	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,75	4,39
8	140,90	7,82	$1,22 \cdot 10^{-2}$	0,64	4,42
9	152,60	7,58	$1,48 \cdot 10^{-2}$	0,51	4,62
10	157,70	7,43	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,45	4,71
11	166,60	7,19	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,37	4,88
12	173,80	6,97	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,32	5,00

Нишондодҳои чадвал нишон медиҳанд, ки дар температураи 298 К бузургии функсияи ҳосилшавӣ (\bar{n}) дар ин маврид аз 0,32 то 4,38 тағйир меёбанд. Ин тағйирёбӣ аз он шаҳодат медиҳад, ки ҳангоми иҷрои таҷриба дар маҳлул ҳосилшавии зинагии зарраи комплексӣ байни иони оҳан(III) ва ФДПТ мегузарад, яъне дар системаи омӯхташуда чорто шакли комплексҳо бо шумораи гуногуни молекулаи лиганди органикӣ мувофиқи реаксияҳои зерин ҳосил мешаванд:



Барои муайян кардани миқдор ва устувории зарраҳои комплекси дар маҳлул ҳосилшуда нишондодҳои титронии потенциометрӣ бо усули Беррум коркард карда шуданд. Дар ҳар як нуқтаи титронӣ функсияи ҳосилшавӣ (\bar{n}) ва консентратсияи мувозинати лиганди органикӣ муайян карда шуд. Барои муайянкунии собитҳои зинагии устувории комплексҳо усули графикаи пешниҳодкардаи Беррум истифода бурда шуд.

Дар расми 2 қачхатҳои ҳосилшавӣ дар асоси аниқкунии бисёркаратаи консентратсияи 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион барои комплексҳои ҳосилшудаи оҳан(III) оварда шудаанд.



Расми 2. Қачхатҳои ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси оҳан(III) бо ФДПТ дар омехтаи ҳалкунанда дар температураи, К: 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318К (5) баъди аниқкунии тибқи муодилаи 3 сохта шудаанд.

Барои намуна дар чадвалҳои 2 ва 3 қиматҳои тахминӣ ва аниқ собитҳои устувории пайвастаҳои комплекси оҳан(III) бо 1-фенил-2,3-

диметилпиразолин-5-тион дар муҳити 6 мол/л HCl ва омехтаи ҳалқунанда дар температураи 273 ÷ 338 К пешниҳод шудааст.

Ҷадвали 2. Бузургиҳои тахминии собитҳои зинагии устувориҳои системаи Fe(III) – ФДПТ – 6 мол/л HCl – (HCl : ацетон = 1:1) – 273 ÷ 318 К

Собитҳои зинагии устуворӣ	Температура T, К				
	273	288	298	308	318
lg K ₁	5,98	5,30	4,63	4,45	4,31
lg K ₂	4,98	4,45	4,06	3,89	3,65
lg K ₃	4,78	4,21	3,87	3,76	3,44
lg K ₄	4,66	4,11	3,78	3,65	3,34

Ҷадвали 3. Бузургиҳои аниқи собитҳои зинагии устувориҳои системаи Fe(III) – ФДПТ – 6 мол/л HCl – (HCl : ацетон = 1:1) – 273... 318 К

Собитҳои зинагии устуворӣ	Температура T, К				
	273	288	298	308	318
lg K ₁	6,03±0,02	5,57±0,14	4,98±0,14	4,84±0,16	4,55±0,06
lg K ₂	5,27±0,08	4,74±0,09	4,30±0,08	4,15±0,08	3,90±0,08
lg K ₃	4,74±0,06	4,20±0,04	3,82±0,05	3,68±0,05	3,41±0,05
lg K ₄	4,05±0,12	3,54±0,19	3,36±0,05	3,10±0,15	2,91±0,06

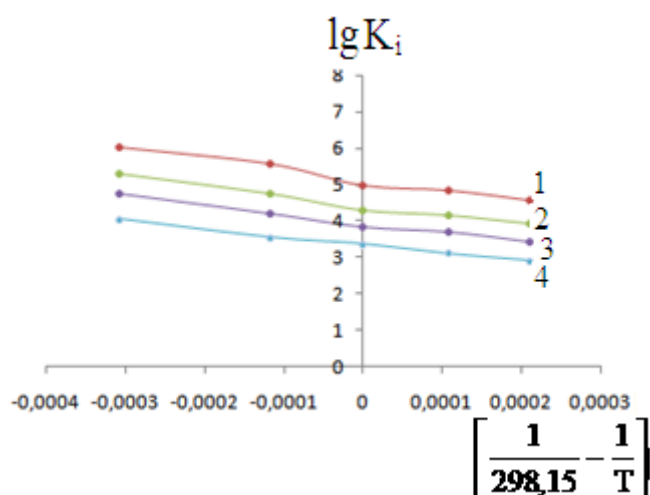
Аз ҷадвалҳои нишондодашуда маълум мешавад, ки бо зиёдшавии температура қиматҳои lgK_i кам мешаванд, ин далели озмоишӣ аз он шаҳодат медиҳад, ки омили ҳароратӣ ба мувозинати раванди комплексҳосилкунӣ таъсири манфӣ мерасонад. Бо зиёдшавии температура аз 273 то 318 К устувориҳои комплекси моноивазшуда 1,33 маротиба кам мешавад ва устувориҳои комплекси чоривазшуда – 1,39 маротиба. Устувориҳои пайдарпайи ҳосилшудаи собитҳо дар маҳлул низ ба тарафи камшавӣ тағйир меёбанд, ки ин ба назарияи комплексҳосилкунии зинагӣ дар маҳлул мувофиқат мекунад.

Ҷи тавре маълум аст, барои тавсифи термодинамикии раванди комплексҳосилкунии собитҳои устувориҳои комплексҳо хизмат мекунад. Чун бузургии алоҳида собитҳои устувориҳои пайвастаҳои комплексӣ тавсифи энергетикӣ реаксияи комплексҳосилкуниро нишон дода наметавонад. Тавсифи асосии устувориҳои пайвастаҳои комплексӣ ин тағйирёбии энталпия, энтропия ва энергияи озоди Гиббс мебошад. Тағйирёбии ΔG дар раванди ҳосилшавии комплексҳо, тибқи нишондоди собитҳои устуворӣ, аз рӯи муодилаи маълум ҳисоб карда шуд:

$$\Delta G = - RT \ln K$$

Дар ин ҳол тағйирёбии ΔH -ро, ҳам ба воситаи ченкунии калориметрӣ, ҳам вобаста ба температураи собитай устувори комплексо, гирифтани мумкин аст. Бо истифода аз қиматҳои тахминӣ ва аниқии собитаҳои устуворӣ бузургҳои функсияи термодинамикии раванди ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси оҳан(III) дар муҳити 6 мол/л HCl бо ФДПТ муайян карда шуд.

Муодилаи Кларк ва Глю ҳам ба таври графикӣ ва ҳам тавассути усули регрессионӣ бузургҳои ΔH ва ΔG -и реаксияи ҳосилшавии комплексоҳои оҳан(III) бо ФДПТ муайян карда шуд. Дар расми 3 вобастагии $\lg K_i$ аз $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ барои системаи Fe(III) – ФДПТ – 6 мол/л HCl (HCl + ацетон=1:1) – 273÷318 К оварда шудааст.



Расми 3. Вобастагии $\lg K_i$ аз $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ барои реаксияи ҳосилшавии комплексоҳои оҳан(III) бо ФДПТ барои 1- $\lg K_1$; 2 - $\lg K_2$; 3 - $\lg K_3$; и 4 - $\lg K_4$

Дар вақти ҳосилшавии ҳар чор заррачаи комплексӣ дар ҳудуди 273÷318 К вобастагии $\lg K_i$ аз $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ дар маҷмуъ хати рост мебошад.

Функсияҳои термодинамикии ҳосилшавии комплексоҳои оҳани (III) ва омехтаи ҳалқунанда дар ҷадвали 4 оварда шудааст.

Ҷадвали 4. Функсияҳои термодинамикии ҳосилшавии комплексоҳои оҳан(III) ва омехтаи ҳалқунанда дар таносуби 1:1

Реаксияи ҳосилшавии комплексо	$-\Delta H$, кҶ/мол	$-\Delta G$, кҶ/мол	$-\Delta S$, Ҷ/(К·мол)
$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	$56,07 \pm 5,25$	$29,28 \pm 11,53$	$89,92 \pm 1,02$
$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	$51,01 \pm 3,34$	$25,19 \pm 10,83$	$86,64 \pm 2,13$
$FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}$	$48,76 \pm 2,93$	$22,34 \pm 9,41$	$88,66 \pm 5,21$
$FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}$	$41,65 \pm 1,97$	$19,09 \pm 8,09$	$75,63 \pm 3,83$

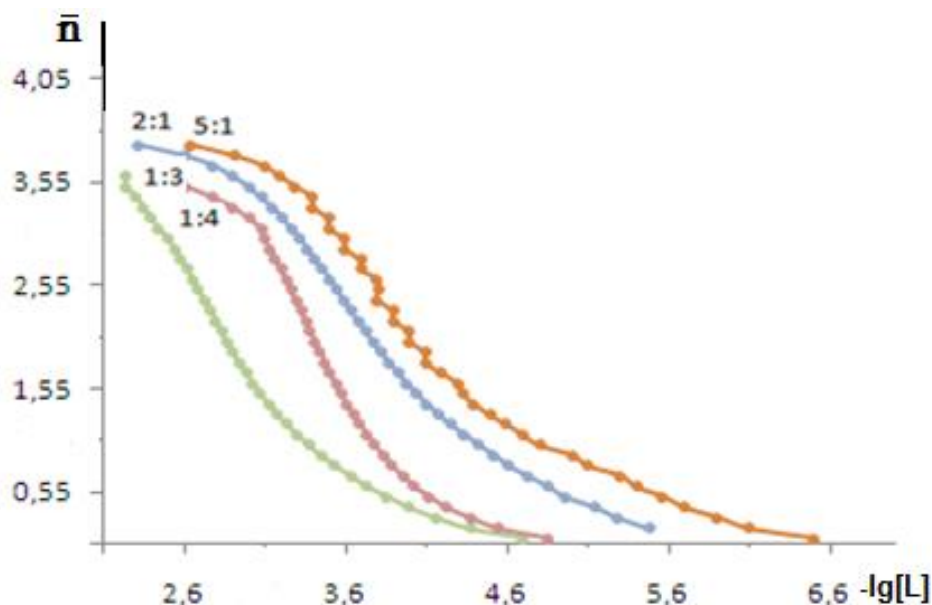
Қиматҳои қадвали 4 нишон медиҳанд, ки бузургиҳои ΔH , ΔG ва ΔS дар ҳамаи зинаҳо қимати манфӣ доранд. Дар реаксияҳои экзотермӣ, ки бо хориҷшавии гармӣ мегузаранд, энталпияи моддаҳои ибтидоӣ нисбат ба маҳсули реаксия бартарӣ доранд. Дар ҳамаи зинаҳо сурати гирифтани реаксияи комплекссозилкунӣ манфӣ будани қимати ΔH сазовор мегузарад. Барои комплекси таркибаш $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ нисбат ба дигар комплексҳо гармхориҷшавии максималӣ мушоҳида карда шуд. Бо зиёдшавии миқдори молекулаи координатсияшуда ФДПТ дар сфераи дохилии комплекс энталпия ва энергияи озоди Гиббс бештар мусбат мешаванд. Инчунин, бузургии ΔS низ барои ҳамаи шаклҳои комплексӣ қимати манфӣ дорад. Мувофиқи маълумоти адабиёт, ҳосилшавии зарраҳои комплексӣ дар аксар ҳолат бо ёрии қимати манфии бузургии ΔS мегузарад. Ин, пеш аз ҳама, ба камшавии шумораи маҳсулот, яъне бо камшавии дараҷаи озоди ҳар як қисми комплекссозилкунӣ алоқаманд аст. Таҳлили ба ҳисоб гирифташудаи функсияи термодинамикӣ нишон медиҳад, ки бузургии потенциали изобарӣ-изотермӣ ΔG , новобаста ба он ки бо кадом усул ҳисоб карда шудааст, вобаста ба шумораи пайвастшудаи молекулаи ФДПТ дар сфераи дохилии комплекс, қонуниятҳои муайяни тағйирёбии он мушоҳида карда мешавад. Инчунин, қайд кардан бамаврид аст, ки қимати бештари манфии бузургии ΔG дар зинаҳои минбаъдаи комплекссозилкунӣ дар хусуси омилҳои стерикӣ ба ҳосилшавии комплексҳо шаҳодат медиҳад.

Ба раванди ҳосилшавии пайвастаҳои координатсионии металлҳо, таносуби байни моддаҳои баҳамтаъсиркунанда метавонанд таъсири муҳим расонанд. Азбаски аксарияти реаксияҳои химиявӣ дар маҳлул мегузаранд, таҳқиқи таъсири ҳалкунанда ба мувозинати химиявӣ аҳамияти махсус дорад.

Бо назардошти ин, мо таҳқиқи раванди комплекссозилкунии оҳан(III)-ро бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ва шакли оксидшудаи он ва омехтаи ҳалкунанда дар муҳити 6 мол/л HCl дар таносуби HCl : атсетон = 1:3, 1:4, 2:1, 5:1 дар ҳудуди васеи температура гузаронидем. Ин имконияти ҳосилкунии маълумоти иловагиро оид ба таркиби ҳосилшавии зарраҳои комплексӣ, устувории онҳо, ҳудуди мавҷудияти онҳо ва функсияҳои термодинамикӣ медиҳад. Шароити гузаронидани таҷриба ва формулаҳои ҳисобкунӣ яхела буда, фарқиат фақат дар тағйирёбии таносуби байни реагентҳо мебошад.

Тибқи натиҷаи титронии потенциометрӣ, вобаста ба температура ва таносуби байни моддаҳо бузургии ҳисобкардашудаи \bar{n} аз 0,20 то 4,22 тағйир меёбад, ки ин омил ба манфиати комплекссозилшавии зинагӣ дар маҳлул шаҳодати медиҳад. Собитаҳои зинагии зарраҳои комплекси алоҳида бо усули графикаи Беррум (табл.5 (а-г)) аз вобастагии қиматҳои тақрибии собитаҳои зинагии устувории \bar{n} аз $-\lg[\text{ФДПТ}]$ ёфта шуда, баъдан ин қиматҳо аниқ карда шуданд. Дар расми 4 қачхатҳои титронии потенциометрӣ дар таносуби моддаҳои баҳам таъсиркунанда

1:3; 1:4; 2:1; 5:1 дар муҳити 6 мол/л HCl дар 298 К баъди аниққунии концентратсияи мувозинатии ФДПТ оварда шудааст.



Расми 4. Качхатҳои ҳосилшавии комплексҳои оҳани(III) бо [ФДПТ] дар омехтаи ҳалқунанда баъди аниқ намудани $-\lg[\text{ФДПТ}]$

Расми качхатаҳои ҳосилшавӣ нишон медиҳад, ки ҳангоми тағйир додани таносуби байни моддаҳо шакли качхатҳо дар маҷмуъ тағйир намеёбад, ин омил ба гузариши реаксияи комплексҳосилкунӣ дар системаи Fe(III) – ФДПТ – 6 мол/л HCl – (HCl : ацетон = 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 298 К шаҳодат медиҳад.

Дар ҷадвали 5 (а-г) қиматҳои аниқи собитҳои устувории пайвастаҳои комплекси оҳан(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион дар омехтаи ҳалқунанда оварда шудааст.

Ҷадвали 5. Собитҳои зинагии устувории пайвастаҳои комплекси оҳан(III) бо ФДПТ баъди аниққунии концентратсияи мувозинатии ФДПТ дар омехтаи ҳалқунанда дар ҳудуди васеи температураи 273÷318 К дар муҳити 6 мол/л HCl дар таносубҳои:

а) HCl : ацетон = 1 : 3

Собитҳои зинагии устуворӣ	Температура T, K				
	273	288	298	308	318
$\lg K_1$	4,53±0,33	4,14±0,17	3,91±0,37	3,77±0,18	3,32±0,19
$\lg K_2$	3,98±0,04	3,47±0,39	3,44±0,25	3,19±0,12	2,88±0,03
$\lg K_3$	3,65±0,07	3,04±0,49	3,01±0,41	2,86±0,08	2,59±0,08
$\lg K_4$	3,19±0,02	2,47±0,67	2,41±0,66	2,41±0,12	2,17±0,11

б) HCl : атсетон = 1 : 4

Собитаи зинагии устуворӣ	Температура T, K				
	273	288	298	308	318
lg K ₁	4,55±0,46	3,99±0,13	3,86±0,15	3,29±0,13	3,13±0,13
lg K ₂	3,98±0,06	3,29±0,08	3,08±0,10	2,80±0,12	2,58±0,12
lg K ₃	3,61±0,05	2,91±0,09	2,69±0,07	2,50±0,10	2,27±0,09
lg K ₄	3,08±0,19	2,43±0,18	2,24±0,11	2,07±0,11	1,85±0,10

в) HCl : атсетон = 2:1

Собитаи зинагии устуворӣ	Температура T, K				
	273	288	298	308	318
lg K ₁	6,32±0,03	5,62±0,01	5,09±0,13	4,72±0,15	4,37±0,19
lg K ₂	4,56±0,14	4,35±0,13	4,13±0,09	3,92±0,09	3,71±0,08
lg K ₃	3,78±0,02	3,66±0,01	3,53±0,03	3,39±0,04	3,26±0,06
lg K ₄	3,04±0,17	2,94±0,18	2,83±0,18	2,73±0,19	2,65±0,21

г) HCl : атсетон = 5:1

Собитаи зинагии устуворӣ	Температура T, K				
	273	288	298	308	318
lg K ₁	5,87±0,39	5,77±0,08	5,63±0,07	5,28±0,09	4,84±0,11
lg K ₂	5,25±0,08	4,62±0,13	4,45±0,12	4,25±0,11	3,87±0,09
lg K ₃	4,72±0,02	4,00±0,01	3,80±0,01	3,63±0,02	3,23±0,03
lg K ₄	4,05±0,20	3,33±0,19	3,10±0,18	2,93±0,18	2,47±0,16

Ба зиёдшавии миқдори атсетон (ҷадвали 5 (а) ва (б)) дар устувории комплексҳо тағйирот мушоҳида мешавад. Ҳамин тавр агар устувории моноивазшудаи комплекси оҳан(III) дар 298 K ва таносуби ҳалқунанда HCl : атсетон = 1:3 ба 3,91 воҳид лог. баробар бошад, дар таносуби HCl : атсетон = 1:4 устувории пайваستاи комплекси моноивазшуда дар ҳамин температура ин бузургӣ то 3,86 воҳид лог. кам мешавад. Дар маҳлули атсетондошта устувории комплексҳо бо зиёдкунии миқдори атсетон новобаста аз температура ва ҳамаи шаклҳои комплекси кам мешавад.

Дар системаи Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 мол/л HCl – (HCl : атсетон = 1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) – 273 – 318 К, ҳангоми зиёд кардани миқдори кислотаи хлорид зиёд мешавад, бо гузариш аз моно-, ба ду-, се- ва чоривазшудаи комплексҳо ва бо зиёдшавии температура собитаҳои зинагии устуворӣ кам мешаванд. Масалан, агар чадвали 5 (в) ва (г) дар 298 К муқоиса кунем тағйиротҳои зерин мушоҳида мегарданд. Барои шакли якуми комплекси дар таносуби HCl : атсетон = 2:1 мутаносибан ба 5,09 воҳид. лог., дар таносуби HCl : атсетон = 5:1 ба 5,63 воҳид. лог. баробар аст, дар ҳоле ки барои дигар шакли комплексҳо оҳиста-оҳиста кам мешавад.

Таҳқиқоти гузаронидашуда нишон доданд, ки новобаста ба миқдори атсетон ва HCl дар маҳлул, комплексҳосилкунии Fe(III) бо ФДПТ хосияти зинагӣ дорад. Ҳалқунандаро ҳамчун муҳити инертӣ ҳисоб кардан мумкин нест, чунки вай ба раванди комплексҳосилкунӣ дар маҳлул, инчунин, ба таркиб ва устувории комплексҳои ҳосилшуда дар маҳлул таъсири калон мерасонад. Дар баробари ин, ҳалқунандаҳои беобимконияти зиёд намудани баромади маҳсулоти реаксия дар баъзе мавридҳо суръати равандро низ тағйир медиҳад. Таҳқиқотҳо, инчунин, нишон доданд, ки табиати ҳалқунанда ба таркиби шаклҳои комплекси дар маҳлул низ таъсир мерасонад. Агар ба сфераи дохилӣ ду ва ё се лиганди органикӣ дар температураҳои баланд дохил шаванд пас, миқдори ҳалқунанда ба устувории комплексҳо таъсири калон мерасонад. Ба ибораи дигар, дестабилизатсияи комплексҳои Fe(III) бо ФДПТ ҳангоми зиёдкунии миқдори ҳалқунандаи органикӣ мушоҳида мегардад. Дар омехтаи ҳалқунанда ҳосилшавии чор зарраи комплекси ошкор гардид.

Чи тавре таҳқиқоти мо нишон дод, дар маҷмуъ, зиёдкунии таносуби атсетон нисбат ба HCl устувории комплексҳо кам мешавад. Ҳангоми баръакс тағйирёбии таносуби атсетон ва HCl устувории комплексҳо дар маҳлул, ба ғайр аз комплекси моноивазшуда (273 К чадвали (в) ва (г)), мушоҳида мегардад. Бо зиёдшавии миқдори HCl дар маҳлул дар муқоиса бо атсетон зиёдшавии собитаи зинагии устуворӣ мушоҳида гардид.

Муқоисаи чадвалҳои (а), (б) ва (в), (г) нишон медиҳад, ки баъди аниқкунии қимати собитаи устуворӣ бо тағйироти кам мегузарад. Температура низ ба таври ғуногун ба бузургҳои собитаҳои зинагии устуворӣ таъсир мерасонад. Бо зиёдшавии температура ва ивазшавии 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион бо иони Fe^{3+} қиматҳои собитаҳои устувории ҳамаи зарраҳои комплекси кам мешаванд. Агар қимати $\lg K_1$ чадвали 5 (а) баъди аниқкунӣ бо зиёдшавии температура аз 273 то 318 К 1,36 маротиба кам шуда бузургҳои $\lg K_2$, $\lg K_3$, $\lg K_4$, мутаносибан, 1,38; 1,41 ва 1,47 маротиба. Ин нишондодҳо аз он шаҳодат медиҳанд, ки омили ҳароратӣ дар дараҷаи кам ба собитаи якуми ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси хлориди оҳан(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион дар омехтаи ҳалқунанда таъсир мерасонад. Аз маълумоти чадвали 5 (в) ва (г) дида мешавад, ки зиёдкунии миқдори HCl

нисбат ба атсетон, асосан, ба зиёдшавии собиҷаҳои зинагии устувори комплекси оҳан(III) бо ФДПТ мусоидат мекунад.

Дар таносубҳои дигар байни HCl ва атсетон, дар маҷмӯъ, камшавии кимати IgK_i мушоҳида мегардад. Ин омилро на ҳамчун тағйирёбии таносуби байни маводҳо фаҳмидан мумкин аст, балки ба рақобати байни ионҳои хлор ва ФДПТ барои ишғоли ҷой дар сфераи координатсионии зарраҳои комплекси дар маҷмӯъ тааллуқ дорад. Инчунин, қайд кардан бамаврид аст, ки дар ҳудуди васеи температураи 273÷318 К ва ҳамаи таносубҳо, байни маводҳо ҳосилшавии чор шакли комплекси мушоҳида гардид.

Минбаъд бо истифода аз собиҷаҳои устуворӣ, тибқи усули дар боло овардашуда, параметрҳои термодинамикӣ дар системаи Fe(III) – ФДПТ – 6 мол/л HCl – (HCl : атсетон = 1:3; 1:4, 2:1, 5:1) – 273 ÷ 318 К муайян ва дар ҷадвали 6 оварда шудааст.

Ҷадвал 6. Функсияҳои термодинамикӣ реаксияҳои ҳосилшавии комплекси Fe(III) дар ҳалқунандаи омехта дар таносубҳои:
а) HCl : атсетон = 1:3

Реаксияи ҳосилшавии комплекси	$-\Delta H$, кҶ/мол	$-\Delta G$, кҶ/мол	$-\Delta S$, Ҷ/(мол·К)
$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	41,84±3,75	22,19±9,35	65,96±7,15
$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	37,74±3,92	19,12±7,18	62,46±6,13
$FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}$	35,76±5,08	17,06±6,14	62,73±9,03
$FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}$	33,62±7,73	14,23±5,28	65,06±5,49

б) HCl : атсетон = 1:4

Реаксияи ҳосилшавии комплекси	$-\Delta H$, кҶ/мол	$-\Delta G$, кҶ/мол	$-\Delta S$, Ҷ/(мол·К)
$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	53,49±4,89	21,13±13,66	108,60±3,09
$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	50,76±3,50	17,62±8,22	111,23±6,07
$FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}$	47,99±4,07	15,64±7,78	108,55±7,01
$FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}$	43,82±4,50	13,03±6,53	103,31±8,03

в) HCl : атсетон = 2:1

Реаксияи ҳосилшавии комплекси	$-\Delta H$, кҶ/мол	$-\Delta G$, кҶ/мол	$-\Delta S$, Ҷ/(мол·К)
$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	72,93±2,10	29,33±13,04	146,3±1,41
$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	31,73±2,31	23,39±5,40	27,99±2,45

$\text{FeL}_2^{3+} + \text{L} = \text{FeL}_3^{3+}$	19,45±1,66	19,99±7,29	1,80±2,32
$\text{FeL}_3^{3+} + \text{L} = \text{FeL}_4^{3+}$	14,80±1,04	16,10±7,02	4,38±4,20

г) HCl : ацетон = 5:1

Реаксияи ҳосилшавии комплексҳо	-ΔH, кҶ/мол	-ΔG, кҶ/мол	-ΔS, Ҷ/(мол·К)
$\text{Fe}^{3+} + \text{L} = \text{FeL}^{3+}$	36,66±7,61	31,03±6,52	18,91±1,52
$\text{FeL}^{3+} + \text{L} = \text{FeL}_2^{3+}$	47,90±4,11	25,30±10,08	75,82±1,88
$\text{FeL}_2^{3+} + \text{L} = \text{FeL}_3^{3+}$	51,56±4,92	21,78±9,69	99,92±2,51
$\text{FeL}_3^{3+} + \text{L} = \text{FeL}_4^{3+}$	54,55±4,53	17,77±6,16	123,45±2,96

Таҳқиқоти гузаронидашуда нишон дод ки, гарчанде бо ду усул тавсифи термодинамикӣ ҳисоб карда шуда бошад ҳам, қаноатбахшанд. Маълумотҳое, ки дар ҷадвали б (а), (б), (в) ва (г) оварда шудаанд, нишон медиҳанд, ки энтропия новобаста ба таносуби байни ҳалқунандаҳо қимати манфӣ дорад. Қайд кардан бамаврид аст, ки энталпия ва энтропия характери гуногун доранд. Мувофиқи маълумоти адабиёт, ҳосилшавии зарраҳои комплексӣ дар аксар ҳолат бо қимати манфии бузургии энтропия мегузарад. Таҳқиқоти гузаронидашуда нишон доданд, ки дар ихтиёран сурат гирифтани комплексҳосилкунӣ омили энталпӣ саҳми асосиро мегузорад. Ҳамин тавр бузургии ΔH дар ҳамаи зинаҳо қимати манфӣ дорад. Муқаррар карда шуд, ки раванди комплексҳосилшавӣ Fe(III) бо ФДПТ новобаста ба таносуби ҳалқунанда экзотермӣ мебошад. Дар ин маврид қимати манфии ΔH дар ҳамаи зинаҳои реаксия нишон медиҳад, ки банди байни Fe – L нисбат ба Fe – Cl устувортар аст.

Муқаррар карда шуд, ки зиёдкунии атсетон ба маҳлул якбора ба тағйирёбии ΔS мусоидат менамояд. Бо зиёдкунии миқдори атсетон ба маҳлул бузургии ΔS боз ҳам манфитар мешавад. Новобаста ба бузургиҳои ΔH ва ΔG тағйирёбии таносуби HCl: атсетон таъсири зиёд намерасонад. Агар бузургии изобарӣ-изотермии потенциал барои комплекси моноивазшуда дар таносуби HCl: атсетон = 1:3 қимати 22,19 дошта бошад, он гоҳ ҳангоми зиёдкунии таносуби ҳалқунанда ин қимат то 21,13 тағйир меёбад. Ин гуна тағйирот дар ҳосилшавии минбаъдаи ду, се ва чоривазшудаи комплексҳо низ мушоҳида мегардад.

Тағйирёбии бузургиҳои термодинамикӣ дар таносубҳо гуногуни ҳалқунанда ҳам бо солвататсия, ҳамчун иони комплексҳосилкунандаи марказӣ, инчунин бо лиганди органикӣ алоқаманд кардан мумкин аст, зеро ин эҳтимол тақсимшавии зичии электронро дар молекулаи пайвастаҳои ҳалшаванда тағйир медиҳад. Зиёдкунии ҳаҷми атсетон дар маҷмӯъ ба афзоиши реаксияи экзотермии комплексҳосилкунӣ оварда мерасонад. Ҳангоми зиёд шудани ҳаҷми атсетон (аз таносуби ҳалқунанда

HCl: ацетон = 1:3 то HCl: ацетон = 1:4), экзотермии комплексҳо барои комплексҳои моноивазшаванда аз 41,84 то 53,49 кҶ/мол тағйир меёбад.

Дар маҳлулҳои омехтаи ацетон (HCl, ацетон) зиёдшавии экзотермӣ реаксияи ҳосилшавии комплексҳо ба баланд шудани устувории комплексҳо мусоидат мекунад (Ҷадвали 6: а, б). Дар айни замон, барои дигар шаклҳои комплексӣ ин қонуниятҳои устувории комплексҳо бо зиёдшавии миқдори ацетон дар маҳлулҳо бетағйир мемонад. Муқоисаи маълумотҳои таҷрибавӣ (Ҷадвали 6 - а, б ва в, г) дар ҳалқунандаҳои омехта нишон дод, ки зиёдкунии миқдори HCl нисбат ба ацетон боиси каме тағйир ёфтани энталпия ва энтропияи раванди комплексшавӣ мегардад. Таъсири ҳалқунанда ба функцияҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии комплексҳои 1-фенил-2,3-димети́лпи́разолин-5-тион дошта ба таркиби шакли комплексӣ вобастагӣ дорад. Маҳз ҳангоми гузариш аз таносуби 1:3 то 2:1 бузургии ΔH_1 кам мешавад, яъне қимати манфитарро мегирад, баъд аз он ҳангоми гузариш ба 5:1 боз зиёд мешавад.

Қиматҳои собитҳои устувории комплексҳо баъди аниқкунӣ, ки дар маҳлул дар системаи Fe(III) – ФДПТ – 6 мол/л HCl – (HCl: ацетон = 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 273 ÷ 318 К ҳосил шуданд, истифода бурда диаграммаи тақсимшавии ҳамаи зарраҳои комплексӣ ҳисоб карда шуд.

Ин омили эксперименталӣ аз он шаҳодат медиҳад, ки тағйирёбии температура ва таносуби моддаҳои ба ҳам таъсиркунанда ҳам ба ҳудуди мавҷудияти онҳо ва ҳам ба баромади максималии комплексҳо таъсир мерасонад. Баромади комплексҳо бо баландшавии температура дар маҷмуъ кам мешавад. Аз рӯи диаграммаи тақсимшавӣ дар ҳар кадом нуқта баромади максималии комплексҳо дар маҳлул ва ҳудуди бартаридоштаро, ёфтани мумкин аст.

Қорҳои минбаъда ба омӯзиши ҳосиятҳои фармакологии пайвасти координатсони Fe(III) бо ФДПТ дар ҳайвоноти таҷрибавӣ бахшида шуданд.

Заҳролудшавии шадиди пайвасти комплекси оҳан(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпи́разолин-5-тион дар мушҳои лаборатории сафеди вазнашон 18-22 г ва ҳуқҳои баҳрии 300-400 г мувофиқи усулҳои Корбер ва Миллер-Тейтнер бо воридкунии дохили перитонеалии дору, муайян карда шуд.

Ҳайвонҳои лабораторӣ аз вивариуми Институти тиббӣ ветеринарии Академияи фанҳои хоҷагии кишлоқ интиҳоб карда шуд. Тадқиқот дар ду марҳила гузаронда шуд. Дар марҳилаи аввал ҷустуҷуи пешакии воя гузаронида шуд, ки ба 50 % ҳайвонҳо таъсир расонидааст (марг 50 %). Дар марҳилаи дуюм мо ба таҷрибаи асосӣ шурӯъ кардем.

Тадқиқотҳои гузаронидашуда нишон доданд, ки пас аз як маротиба ворид кардани доруи тадқиқотӣ дар вояҳои 500, 1000, 1500 мг/кг марги ҳайвонот дар гурӯҳҳои ҳайвонҳои озмоишии лабораторӣ ба қайд гирифта шуд. Дар давоми 2—10 соат пас аз дохилкунии

перитонеалии дору Ҷавти хайвонҳо мушоҳида карда шуд ва баъд дар ягон гурӯҳи таҷрибавӣ марғи хайвонҳо мушоҳида нагардид. Баъди 10—15 дақиқаи дохилкунии дору хайвонҳо беҳол шуда, сустҳаракатӣ пайдо шуд, аз истеъмоли хурок ва об даст кашиданду, нафаскашӣ тез-тез шуд. Пас аз гузаштани вақт хайвонҳои таҷрибавӣ ба ҳолати қарахтӣ бо пастшавии нафаскашӣ афтод, баъдан хайвонҳо ё мурданд ё ба ҳаёти Ҷаъол баргаштанд.

Маълумотҳои таҷрибавии бадастовардашуда дар ҷадвали 7 оварда шудаанд.

Ҷадвали 7. Натиҷаҳои омӯзиши захролудшавии шадиди пайвастаи координатсионии $[FeLCl_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион дар мушҳои сафед

Миқдори воя барои 1 сар хайвонҳои лаб. (г)	Вояи дору дар мг/кг вазни чорво	Миқдори мушҳо дар гурӯҳҳо	Натиҷаи таҳқиқоти хайвонҳо		LD ₀	LD ₅₀	LD ₁₀₀
			зинда монд	афтод			
0,3	1500	4	0	4	-	-	LD ₁₀₀
0,2	1000	4	0	4	-	-	LD ₁₀₀
0,1	500	4	2	2	-	LD ₅₀	-
0,05	2,5	4	4	0	LD ₀	-	-
0,025	1,25	4	4	0	LD ₀	-	-
0,0125	0,625	4	4	0	LD ₀	-	-
0,00625	0,3125	4	4	0	LD ₀	-	-
0,003125	0,15625	4	4	0	LD ₀	-	-
0,0015625	0,78125	4	4	0	LD ₀	-	-
0,00078125	0,390625	4	4	0	LD ₀	-	-
0,000390625	0,01953125	4	4	0	LD ₀	-	-
0,0001953125	0,009765625	4	4	0	LD ₀	-	-

Барои омӯзиши Ҷаъолияти зиддимикробӣ изолятҳои эпизоотикии *Salmonella Dublin*, *S. enteritidis* ва *E. coli* истифода шуданд.

Ҷаъолияти мавдро бо истифода аз талаботи ОҶС 1.2.4.0010.15 "Муайян кардани Ҷаъолияти зиддимикробии антибиотикҳо бо усули диффузияи агар" муайян карда шуд. Дар натиҷаи таҳқиқот маълум шуд, ки моддаи санҷишӣ аз андозаашон бештар аз 18 - 20 мм афзоиши изолятҳои микроорганизмҳоро бозмедорад (*Salmonella Dublin*, *S. enteritidis* ва *E. coli*).

Тадкикотҳои гузаронидашуда нишон медиҳад, ки истифодаи ин модда барои барраҳои гирифтори бемории салмонеллез барои шифо ёфтани 100 % таъбастро таъмин мекунад.

ХУЛОСАҲО

1. Бори аввал электроди баргардандаи лигандии [R-S-S-R]/ [R-S], ки дар ин ҷо [RS]-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион дар омехтаи ҳалқунанда ва ҳудуди васеи температураи 273 ÷ 318 К коркард шуд. Бузургии реалӣ потенциали системаи оксиду-барқароршавӣ коркардкардашуда дар омехтаи маҳлул дар температурҳои гуногун, муайян карда шуд. Бузургии реалӣ потенциал дар системаи [R-S-S-R]/ [R-S], ки дар ин ҷо [R-S] - ФДПТ – (6 мол/л HCl: атсетон =1:3) – 298 К ба 194,62 mV баробар аст. Қиматҳои бузургиҳои E^0 ва $tg\alpha$ ҳисобкардашуда аз баргардандагии раванди оксидшавӣ ФДПТ ва мувофиқати он ба муодилаи Нернст шаҳодат медиҳанд [3-М], [23-М].
2. Бори аввал бо истифода аз электроди сохташудаи оксиду-барқароршавӣ дар асоси 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ва шакли оксидшудаи он раванди комплексҳосилкунӣ дар системаи Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 мол/л HCl – (HCl : атсетон = 1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 273 ÷ 318 К омӯхта шуд. Нишон дода шуд, ки дар системаи додашуда потенциали электроди индикаторӣ мунтазам зиёд мешавад ва раванди комплексҳосилкунӣ байни иони Fe^{3+} ва лиганди органикӣ омӯхташуда мегузарад. Муқаррар карда шуд, ки дар раванди комплексҳосилкунӣ шакли барқароршудаи 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион иштирок мекунад, на шакли оксидшудаи он [1-М], [2-М], [3-М], [8-М].
3. Бори аввал тавассути усули потенциометрӣ муайян карда шуд, ки оҳан(III) бо лиганди органикӣ омӯхташуда дар муҳити ҳалқунандаи омехта зинагӣ таъсир карда, чор шакли комплексҳоро ҳосил мекунад, ки адади гуногуни координатсияшудаи молекулаи лиганди органикӣ доранд. Нишон дода шудааст, ки бо зиёдшавии температура ва шумораи молекулаи лиганди органикӣ дар сфераи дохилии комплекс, бузургиҳои собатаҳои зинагии устувории комплексҳои ҳосилшуда кам мешавад. Қонуниятҳои мувофиқ дар тағйирёбии бузургиҳои зинагии устувории комплексҳосилшавӣ вобаста ба консентратсияи HCl, таносуби атсетон, инчунин, ба температура ошкор гардид [4-М], [7-М], [13-М], [15-М].

4. Нишон дода шуд, ки бо зиёдкунии миқдори ҳалқунанда дар таносубҳои 1:1; 1:2 ва 1:3 устувории комплексҳои оҳан(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион кам мешавад. Бо афзоиши миқдори HCl дар маҳлул дар муқоиса бо атсетон зиёдшавии бузургҳои собитҳои зинагии устувории мушоҳида гардид. Саҳми асосиро дар устувории комплексҳои омӯхташудаи маҳлулҳои кислота - атсетон тағйирёбии ҳолати солвати лиганд мегузорад [1-М], [2-М], [3-М], [4-М], [13-М].
5. Бори аввал бо истифода аз бузургҳои термодинамикии собитҳои устуворӣ, тибқи муодилаҳои мувофиқ, функцияҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии комплексҳо дар системаи Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 мол/л HCl – (HCl : атсетон = 1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) – 273 ÷ 318 К омӯхта шуд. Муқаррар карда шуд, ки раванди комплексҳосилкунии Fe(III) бо ФДПТ новобаста ба таносуби ҳалқунанда экзотермӣ мебошад. Бо вучуди ин, қимати манфии ΔH дар ҳамаи ҳолатҳои реаксия нишон медиҳад, ки банди байни Fe – L нисбат ба банди байни Fe – Cl устувортар мебошад. Нишон дода шуд, ки зиёдкунии миқдори атсетон дар маҳлул сабаби яку яқбора тағйирёбии ΔS шуда қиматаш манфитар мегардад. Нишон дода шуд, ки ба бузургҳои ΔH ва ΔG тағйирёбии таносуби HCl: атсетон таъсири калон намерасонад [11-М], [16-М], [17-М], [18-М].
6. Таҳлили диаграммаи тақсимшавии комплексҳои оҳан(III) дар омехтаи ҳалқунанда нишон медиҳад, ки ҳосилшавии максималии комплексҳо дар маҳлул барои комплекси таркибаш $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$ бо баромади 50 % мушоҳида мешавад. Ҷамъшавӣ ва баромади заррачаҳои комплекси таркибашон $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$ ва $[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ мутаносибан ба 42 ва 43 % баробар мебошад. Дар ин ҳолат, қиматҳои α_i^{max} ба ҳудуди консентратсияи мувозинати ФДПТ мегузаранд ва дар маҷмӯъ, баромади заррачаҳои комплексӣ кам мешавад [1-М], [21-М], [22-М].
7. Бори аввал дар шароити лабораторӣ захролудшавии шадиди, фаъолияти зиддимикробӣ ва самаранокии комплекси оҳан(III) бо ФДПТ дар ҳайвоноти таҷрибавӣ ошкор карда шуд. Муайян карда шуд, ки вояи 200 ва 300 мг дар 1 мл оби безарар барои мушҳои сафед марговар аст, вояи камтар аз 0,05 г/кг комилан безарар аст. Нишон дода шуд, ки ба чорвои гирифтори бемории салмонеллез, истифода бурдани моддаи санчидашуда сари вақт шифо ёфтанд ва сад фоиз муолиҷаро таъмин мекунад [5-М], [20-М].

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳо

1. Электроди коркардкардашудаи [RS-S-R]/[R-S], ки дар ин чо [RS] - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион аст, барои омӯзиши равандҳои комплексҳосилкунӣ дар маҳлул бо як қатор металлҳо: оҳан(III), оҳан(II), рений(V), тилло(III), симоб(II), мис(II), нукра(I), молибден(V) ва ғ. дар маҳлулҳои обӣ ва ғайриобӣ дар ҳудуди васеи температура ва таносубҳои гуногуни компонентаҳои система истифода бурда мешавад.

2. Натиҷаҳои таҳқиқоти бадастомада характери бунёди дошта, барои бо мақсади амалии баҳодиҳии таъсири ҳалкунанда ба устувории пайвастаҳои координатсионӣ, инчунин, барои ҳисоб ва пешгӯии тавсифи термодинамикии реаксияҳои комплексҳосилкунӣ ҳангоми ивази як ҳалкунанда ба дигараш истифода хоҳанд шуд. Қонунҳои ошкоркардашудаи таъсири таносуби ҳалкунанда ба температура, устуворӣ ва тавсифи термодинамикии комплексҳосилкунии Fe(III) дар химияи координатсионӣ саҳми муайян мегузорад.

3. Натиҷаҳои нави эксперименталӣ дар раванди таълим ва бо мақсади илмӣ барои тайёр кардани донишҷӯён ва аспирантон аз рӯи ихтисосҳои “химияи ғайриорганикӣ” ва “химияи физикӣ” истифода хоҳанд шуд.

Рӯйхати таълифоти унвонҷӯ барои дараҷаи илмӣ

Мақолаҳои, ки дар маҷаллаҳои илмии тақризшавандаи ҚОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва Федератсияи Россия ба таърифи расидаанд:

[1-М] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) в смешанном растворителе / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Башкирский химический журнал. Уфа. - 2016. Т. 23. - №3. - С. 11-14.

[2-М] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 298 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. - №1/1. Душанбе: Сино. -2017. - С. 183-187.

[3-М] Бекназарова, Н.С. Исследование процесса комплексообразования в системе железо(III)–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–6 моль/л HCl: ацетон потенциометрическим методом/ Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов** // ISSN 1812-3368. Вестник МГТУ им Н.Э. Баумана, серия естественные науки. Москва, ([Scopus\(Preview\)](#)). -2020. -№5. - С. 83-96.

[4-М] **Хасанов, О.К.** Потенциометрическое исследование комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворе (5:1) / О.К. Хасанов // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. -№1/1. -Душанбе: Сино.-2022. -С. 234-242.

[5-М] Бекназарова, Н.С. Изучение острой токсичности комплекса Fe(III) с тиопирином/ Н.С. Бекназарова, Р.А. Атовуллозода, С.Х. Назруллозода, Б.К. Рахматуллоев, Х.И. Раджабов, **О.К. Хасанов** //Медицинский вестник

Национальной академии наук Таджикистана. - 2022. Т. 12. №1 (41). - С. 91-95.

**Корхое, ки дар маводҳои конференсияҳои Байналмилалӣ ва
Чумхуриявӣ интишор гардидаанд:**

[6-М] Аминджанов, А.А. Комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе (6моль/л HCl:ацетон=2:1) при 288 К/ А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов**, Д.К. Хакимова // Доклады научной конференции «Актуальные проблемы современной науки», «МИСиС», Душанбе.- 2015. -С. 17-18.

[7-М] Аминджанов, А.А. Комплексообразование в системе железа(III)– 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–6 моль/л HCl : ацетон / А.А.Аминджанов, **О.К. Хасанов**, С.М. Сафармамадов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «25-летию государственной независимости Республики Таджикистан», Душанбе. – 2016. - С. 535-536.

[8-М] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе / **О.К. Хасанов**, Н.С. Бекназарова// Материалы республиканской научно-теоретической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана», Душанбе. – 2017.-С. 76-78.

[9-М] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 318 К / **О.К. Хасанов**, Н.С. Бекназарова //Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20 годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи». Душанбе. – 2017. – С. 546-547.

[10-М] **Хасанов, О.К.** Исследование комплексообразования железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140 годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70 годовщине со дня создания Таджикского национального университета ». Душанбе. – 2018. – С. 654-655.

[11-М] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование в системе железа(III)–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион –6 моль/л HCl:ацетон при 308 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». Душанбе. -2018. - С.71-72.

[12-М] Бекназарова, Н.С. Термодинамические характеристики процесса образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) в смешанном растворителе /Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов**//

Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». Душанбе. -2018. - С.72-73.

[13-М] **Хасанов, О.К.** Исследование процесса комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе (5 моль/л HCl:ацетон = 1:1) при 288 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021гг.)» и «400-летию Миробида Сайидо Насафи». Душанбе. -2019.- С. 77-78.

[14-М] **Хасанов, О.К.** Исследование оксохлоро - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) в смешанном растворителе при 273 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова// Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021гг.)» и «400-летию Миробида Сайидо Насафи». Душанбе. -2019.- С. 379-380.

[15-М] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) в смешанном растворителе / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова// Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». Душанбе. – 2020. –С. 801.

[16- М] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 273 К /О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе. – 2021. – С. 828-830.

[17-М] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 288 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Сборник статей II международной научно-практической конференции на тему «Современные проблемы химии, применение и их перспективы», посвященная 60-летию кафедры органической химии и памяти д.х.н., профессора Халикова Ш. Х. Душанбе. – 2021. – С. 195-199.

[18-М] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) в смешанном растворителе при соотношении 5:1 /О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А.А. Душанбе. – 2021. - С.116-118.

[19-М] Бекназарова, Н.С. Об устойчивости комплексов железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом / Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов** //

Материалы республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аманджанова А.А. Душанбе. – 2021. – С. 180-182.

[20-М] Рахматуллоев, Б.Қ. Омӯзиши хоссияти зиддимикробии пайвастаи комплекси $[\text{Fe}(\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /Б.Қ. Рахматуллоев, С.Ҳ. Назруллозода, Н.С. Бекназарова, **О.Қ. Хасанов** // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе. – 2021. – С. 822-824.

[21-М] **Хасанов, О.Қ.** Комплексообразование железа(III) с тиопирином в смешанном растворителе /О.Қ. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской конференции «Роль современных методов анализа в развитие науки и производства», посвященной 20-летию развития естественнонаучных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040). Душанбе. – 2022. - С. 161-164.

[22-М] Бекназарова, Н.С. Комплексообразование железа(III) с тиопирином в смешанном растворителе при 318 К / Н.С. Бекназарова, **О.Қ. Хасанов**// Материалы республиканской научно - практической конференции на тему “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа”. (15-16 марта 2023 г.), Душанбе. – 2023. - С. 221-224.

[23-М] **Патент РТ.** «Способ определения обратимости окислительно-восстановительного электрода» / Бекназарова Н.С., Шоалифов Дж.О., **Хасанов О.Қ.** Малый патент РТ. - №ТJ 1350. 2023. Заявка №2001465.

АННОТАЦИЯ

диссертации Хасанова Одина Курбоналиевича на тему «Исследование процессов комплексообразования Fe (III) с 1-фенил-2,3- диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе»

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.01-неорганическая химия

Ключевые слова: окислительно-восстановительный электрод, железа (III), 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, кривые образования, комплексообразование, константы устойчивости, мольная доля, термодинамические функции, равновесная концентрация.

Объект исследования. Системы железо(III)– ФДПТ– HCl:ацетон (1:1) – H₂O; железо(III) – ФДПТ – HCl:ацетон (1:3)– H₂O; железо(III) – ФДПТ – HCl : ацетон (1:4) – H₂O; железо(III) – ФДПТ – HCl : ацетон (2:1) – H₂O; железо(III) – ФДПТ – HCl : ацетон (5:1) – H₂O.

Цель настоящей работы состояла в исследовании процессов комплексообразования в системах железо(III) – ФДПТ – смешанный растворитель при 273 – 318 К, выявлении основных закономерностей их протекания и изучение фармакологических свойств координационного соединения железа(III).

Методы исследования. В процессе исследования комплексообразования железа(III) с ФДПТ применены методы препаративной координационной химии, потенциометрия, метод Бьеррума, Кларка и Глю, Кёрбер, Миллер -Тейтнери статистическая обработка экспериментальных данных для выявления достоверности полученных результатов с помощью компьютерных программ.

Научная новизна исследования. Впервые экспериментально проведено комплексное изучение процессов комплексообразования железа(III) с окислительно-восстановительной системой на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы в смешанном растворителе и широком диапазоне температур. Величины ΔH и ΔG реакции образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) были найдены с применением регрессионного метода, методом Кларка и Глю, а также выявлены соответствующие закономерности в изменении термодинамических функций образования комплексов. Анализ диаграмм распределения даёт возможность выявить максимальный выход и области доминирования всех комплексных частиц в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон = 1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) в интервале температур 273 ÷ 318 К. Установлено, что не зависимо от соотношения реагентов полученные константы устойчивости образующихся координационных соединений иона Fe³⁺ с изученным органическим лигандом с увеличением температуры и замещения ФДПТ ионом Fe³⁺ уменьшаются. Константы устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексных соединений Fe(III) и энтальпии

реакции образования в широком диапазоне смешанного растворителя в указанных выше условиях получены впервые.

Впервые в лабораторных условиях выявлены острая токсичность, антимикробной активности и эффективности комплекса железа(III) с ФДПТ на подопытных животных. Установлено, что дозы 200 и 300 мг в 1 мл стерильной воды являются смертельными для белых мышей, дозы ниже 0,05 г/кг оказались совершенно безвредны. Показано, что применение испытуемого вещества к больным животным при сальмонеллёзе обеспечивает своевременное выздоровление и 100 % лечение.

Опубликование результатов диссертации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 5 статьях в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, тезисах 17 докладов на научных конференциях различного уровня и получен 1 малый патент РФ, и акт внедрения.

АННОТАТСИЯ

диссертатсияи Ҳасанов Одина Қурбоналиевич дар мавзуи «Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилкунии Fe(III) бо 1-фенил-2,3- диметилпиразолин-5-тион дар ҳалқунандаи омехта»

барои дарёфти номзади илмҳои химия аз рӯи ихтисоси 02.00.01-химияи
ғайриорганикӣ

Калидвожаҳо: электроди оксиду барқароршавӣ, оҳан(III), 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, қачхаттаҳои ҳосилшавӣ, комплексҳосилкунӣ, собитҳои устуворӣ, ҳиссаи молӣ, функцияҳои термодинамикӣ, концентратсияи мувозинатӣ.

Объекти таҳқиқот: Системаи оҳан(III)– ФДПТ– HCl:атсетон (1:1) – H₂O; оҳан(III) – ФДПТ – HCl:атсетон (1:3) – H₂O; оҳан(III) – ФДПТ – HCl : атсетон(1:4) – H₂O; оҳан(III) – ФДПТ – HCl : атсетон (2:1) – H₂O; оҳан(III) – ФДПТ – HCl : атсетон (5:1) – H₂O.

Ҳадафи таҳқиқот. Омӯзиши раванди комплексҳосилкунӣ дар системаи оҳан(III) – ФДПТ – ҳалқунандаи омехта дар 273 ÷ 318 К, ошкор намудани қонуниятҳои асосии гузариши онҳо ва омӯзиши хосиятҳои фармакологии пайвастаи координатсионии оҳан(III).

Усулҳои таҳқиқот. Дар раванди таҳқиқи комплексҳосилкунии оҳан(III) бо ФДПТ усулҳои препаративии химияи координатсионӣ, потенциометрӣ, усули Беррум, Кларк ва Глю, Кёрбер, Миллер -Тейтнер ва коркарди статистикӣ қиматҳои эксперименталӣ барои ошкор кардани саҳеҳии натиҷаҳои ба даст овардашуда бо ёрии барномаҳои компютерӣ истифода бурда шуд.

Навгониҳои илмӣ таҳқиқот. Бори аввал бо истифода аз электроди оксиду-барқароршавӣ дар асоси 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ва шакли оксидшудаи он омӯзиши васеи раванди комплексҳосилкунии оҳан(III) дар ҳалқунандаи омехтаи дар доираи васеи температура омӯхта шуд. Бо усули регрессионӣ ва усули Кларк ва Глю бузургиҳои ΔH ва ΔG-и реаксияи ҳосилшавии пайвастаҳои комплексӣ бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ёфта шуда, қонуниятҳои мувофиқ дар тағйирёбии функцияҳои термодинамикӣ ҳосилшавии комплексҳо муайян карда шуд. Таҳлили диаграммаи тақсимшавӣ имконият медиҳад, ки баромади максималии ҳамаи зарраҳои комплекси дар системаи Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 мол/л HCl – (HCl : атсетон =1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) дар ҳудуди температураи 273÷ 318 К ошкор кунад. Муқаррар карда шуд, ки новобаста ба таносуби байни реагентҳо, собитҳои устувории пайвастаҳои координатсионӣ ҳосилшудаи иони Fe³⁺ бо лиганди органикӣ омӯхташуда бо зиёдшавии температура ва ҳам ҳангоми ивазшавии ФДПТ бо иони Fe³⁺ кам мешавад. Собитҳои устувории пайвастаҳои комплекси Fe(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион ва энталпияи реаксияи ҳосилшавӣ дар доираи васеи ҳалқунандаи омехтаи дар шароити дар боло овардашуда бори аввал ҳосил карда шуд.

Бори аввал дар шароити лабораторӣ захролудшавии шадиди, фаъолияти зиддимикробӣ ва самаранокии комплекси оҳан(III) бо ФДПТ дар ҳайвоноти таҷрибавӣ ошкор карда шуд. Муайян карда шуд, ки вояи 200 ва 300 мг дар 1 мл оби безарар барои мушҳои сафед марговар аст, вояи камтар аз 0,05 г/кг комилан безарар аст. Нишон дода шуд, ки ба чорвои гирифтори бемории салмонеллез, истифода бурдани моддаи санҷидашуда сари вақт шифо ёфтани ва сад фоиз муолиҷаро таъмин мекунад

Интишори натиҷаҳои диссертатсия. Мундариҷаи асосии кори диссертатсионӣ дар 5 мақола дар маҷаллаҳои тақризшавандаи КОА ва 17 мақола дар маводи конференсияҳои илмӣ дараҷаҳои гуногун ҷопшуда, 1 патенти хурд ва 1 санад гирифта шуд.

ABSTRACT

**of the dissertation of Khasanov Odin Kurbonalievich
on the topic "Study of the processes of complex formation of Fe (III)
with 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thione in a biased solvent"
for the degree of Candidate of Chemical Sciences in the specialty
02.00.01-inorganic chemistry**

Keywords: redox electrode, iron(III), 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thione, formation curves, complexation, stability constants, molar fraction, thermodynamic functions, equilibrium concentration.

Object of study. Iron(III)– FDPT– HCl systems:acetone (1:1) – H₂O; iron(III) – FDPT – HCl:acetone (1:3)– H₂O; iron (III) – FDPT –HCl : acetone (1:4) – H₂O; iron(III) – FDPT – HCl : acetone (2:1) – H₂O; iron (III) – FDPT – HCl : acetone (5:1) – H₂O.

Purpose of the study. The purpose of this work was to study the processes of complexation in iron(III) – FDPT – mixed solvent systems at 273 ÷ 318 K, and to identify the main patterns of their occurrence and studying the pharmacological properties of an iron(III) coordination compound.

Research methods. In the process of studying the complexation of iron(III) with PDPT, methods of preparative coordination chemistry, potentiometry, the Bjerrum, Clark and Glu method and statistical processing of experimental data were used to identify the reliability of the results obtained using computer programs.

Scientific novelty of the research. For the first time, a comprehensive study of the processes of iron(III) complexation with a redox system based on 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thione and its oxidized form in a mixed solvent and a wide temperature range was experimentally carried out. The values of ΔH and ΔG of the reaction of the formation of 1-phenyl-1-2,3-dimethylpyrazoline-5-thionic iron(III) complexes were found using the regression method, the Clark and Glu method, and the corresponding patterns in the change in the thermodynamic functions of the formation of complexes were revealed. Analysis of the distribution diagrams makes it possible to identify the maximum yield and areas of dominance of all complex particles in the Fe(III) – 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thione – 6 mol/l HCl – (HCl : acetone =1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) in the temperature range of 273 ÷ 318 K. It is established that, regardless of the ratio of reagents, the obtained stability constants of the formed coordination compounds of the Fe³⁺ ion with the studied organic ligand decrease with increasing temperature and substitution of PDPT with the Fe³⁺ ion. The stability constants of 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thione complex Fe(III) compounds and the enthalpy of the

formation reaction in a wide range of mixed solvent under the above conditions were obtained for the first time.

For the first time, the acute toxicity, antimicrobial activity and effectiveness of an iron(III) complex with PDPT in experimental animals were revealed in laboratory conditions. It was found that doses of 200 and 300 mg in 1 ml of sterile water are lethal for white mice; doses below 0.05 g/kg were completely harmless. It has been shown that the use of the test substance to sick animals with salmonellosis ensures timely recovery and 100% treatment.

Publication of the results of the dissertation. The main content of the dissertation work was published in 5 articles in journals from the List of peer-reviewed scientific publications, abstracts of 17 reports at scientific conferences of various levels and 1 small patent of the Republic of Tatarstan was obtained.